

---

**Cyclische Triel-Phosphorverbindungen  
und deren Reaktionsverhalten gegenüber  
*N*-Heterocyclischen Carbenen**

---

**Dissertation**

zur Erlangung des  
Doktorgrades der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

am Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt von

M.Sc. Manuel Kapitein  
aus Dernbach

Marburg, 2015

Vom Fachbereich Chemie der  
Philipps-Universität Marburg als Dissertation angenommen am: 15.09.2015

Erstgutachter: Prof. Dr. Carsten von Hänisch  
Zweitgutachterin: Prof. Dr. Stefanie Dehnen

Tag der mündlichen Prüfung: 22.09.2015  
Hochschulkennziffer: 1180

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2012 bis Juli 2015 unter Anleitung von Prof. Dr. Carsten von Hänisch am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg angefertigt.

## Bereits veröffentlichte Teile dieser Arbeit

**Manuel Kapitein**, Carsten von Hänisch, „Synthesis, Structures and Thermal Decomposition of Monomeric Aluminium, Gallium and Indium Silylphosphanides,“ *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 5, 837-844.

*„Basic research is like shooting an arrow into the air and,  
where it lands, painting a target“*

Homer B. Adkins



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	13/15-Verbindungen im Allgemeinen . . . . .	1
1.2	Darstellungswege molekularer, unterschiedlich substituierter 13/15-Verbindungen . . . . .	3
1.3	Cyclische 13/15-Verbindungen des Typs $[R_2MER'_2]_n$ . . . . .	5
1.4	Monomere 13/15-Verbindungen . . . . .	10
1.5	Doppelbindungen zwischen Elementen der Gruppen 13 und 15 . . . . .	12
1.6	N-Heterocyclische Carbene im Allgemeinen . . . . .	15
1.7	NHC-stabilisierte Hauptgruppenelemente . . . . .	18
<b>2</b>	<b>Zielsetzung</b>	<b>23</b>
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>27</b>
3.1	Cyclische 13/15-Verbindungen mit endocyclischer Stabilisierung - Typ <b>I</b> . .	28
3.1.1	Theoretischer Hintergrund . . . . .	28
3.1.2	Synthese und Charakterisierung von <b>1</b> . . . . .	29
3.1.3	Synthese und Charakterisierung von <b>2</b> . . . . .	34
3.1.4	Synthese und Charakterisierung von <b>3</b> . . . . .	37
3.1.5	Synthese und Charakterisierung von <b>4</b> . . . . .	40
3.1.6	Vergleich der beschriebenen cyclischen Verbindungen <b>1-4</b> . . . . .	42
3.1.7	Weitere cyclische 13/P-Verbindungen des Typs $[R_2MP(H)SiR'_3]_2$ . .	44
3.2	Cyclische 13/15-Verbindungen mit exocyclischer Stabilisierung - Typ <b>II</b> . .	45
3.2.1	Synthese und Charakterisierung von <b>5</b> . . . . .	45
3.2.2	Synthese und Charakterisierung von <b>6</b> und <b>7</b> . . . . .	48
3.2.3	Synthese und Charakterisierung von <b>8</b> . . . . .	51
3.2.4	Synthese und Charakterisierung von <b>9</b> . . . . .	54
3.2.5	Synthese und Charakterisierung von <b>10</b> und <b>11</b> . . . . .	57
3.2.6	Synthese und Charakterisierung von <b>12</b> . . . . .	60
3.2.7	Variation der Sterik und Funktionalisierung . . . . .	62
3.2.8	Zusammenfassung des Kapitels . . . . .	64

3.3	Monomere NHC-stabilisierte 13/15 Verbindungen . . . . .	65
3.3.1	Theoretischer Hintergrund . . . . .	65
3.3.2	Verbindungen des Typs [(NHC)R <sub>2</sub> AlP(H)SiR' <sub>3</sub> ] . . . . .	66
3.3.3	Verbindungen des Typs [(NHC)R <sub>2</sub> GaP(H)SiR' <sub>3</sub> ] . . . . .	71
3.3.4	Verbindungen des Typs [(NHC)R <sub>2</sub> InP(H)SiR' <sub>3</sub> ] . . . . .	77
3.3.5	Verbindungen des Typs [(NHC)R <sub>2</sub> GaAsHSiR' <sub>3</sub> ] . . . . .	79
3.3.6	Zusammenfassung monomere NHC-stabilisierte 13/15 Verbindungen . . . . .	80
3.4	Thermische Untersuchungen - Versuche zur Bildung einer M=P-Doppelbindung . . . . .	82
3.4.1	Thermisches Verhalten von [(IMes)Et <sub>2</sub> GaP(H)Si <i>t</i> BuPh <sub>2</sub> ] ( <b>18</b> ) . . .	83
3.4.2	Thermisches Verhalten von [(IMes) <i>i</i> Pr <sub>2</sub> GaP(H)Si <i>t</i> BuPh <sub>2</sub> ] ( <b>21</b> ) . . .	85
3.4.3	Thermisches Verhalten von [(IPr)Et <sub>2</sub> GaP(H)Si <i>t</i> BuPh <sub>2</sub> ] ( <b>17</b> ) . . . .	86
4	<b>Zusammenfassung</b>	<b>91</b>
5	<b>Summary</b>	<b>99</b>
6	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>107</b>
6.1	Arbeitstechnik & Methoden . . . . .	107
6.1.1	Arbeitstechnik . . . . .	107
6.1.2	Analytische Methoden . . . . .	107
6.1.3	Verwendete Ausgangsverbindungen . . . . .	109
6.2	Darstellung stabilisierter Präkursoren . . . . .	110
6.2.1	Darstellung von [(DMAP)GaH <sub>3</sub> ] <b>14</b> . . . . .	110
6.3	Darstellung cyclischer Trielphosphanide des Typs <b>I</b> . . . . .	111
6.3.1	Darstellung von [ <i>i</i> Pr <sub>2</sub> GaP(H)Si <i>t</i> BuPh <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <b>1</b> . . . . .	111
6.3.2	Darstellung von [Et <sub>2</sub> GaP(H)Si <i>t</i> BuPh <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <b>2</b> . . . . .	112
6.3.3	Darstellung von [ <i>t</i> Bu <sub>2</sub> GaP(H)Si <i>t</i> BuPh <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <b>3</b> . . . . .	113
6.3.4	Darstellung von [( <i>t</i> Bu) <sub>2</sub> AlP(H)Si <i>t</i> BuPh <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <b>4</b> . . . . .	114
6.4	Darstellung cyclischer Trielphospanide des Typs <b>II</b> . . . . .	115
6.4.1	Darstellung von [(Me <sub>3</sub> N)HAlPSi <i>t</i> BuPh <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <b>5</b> . . . . .	115
6.4.2	Darstellung von [(IPr)HAlPSi <i>t</i> BuPh <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <b>6</b> . . . . .	116
6.4.3	Darstellung von [(BImY)HAlPSi <i>t</i> BuPh <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <b>7</b> . . . . .	117
6.4.4	Darstellung von [(IMes)HAlPSi <i>t</i> BuPh <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <b>8</b> . . . . .	118
6.4.5	Darstellung von [(IMes)HAlAsSi <i>i</i> Pr <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> <b>12</b> . . . . .	119
6.4.6	Darstellung von [(Me <sub>3</sub> N)HGaPSi <i>t</i> BuPh <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <b>9</b> . . . . .	120
6.4.7	Darstellung von [(IPr)HGaPSi <i>t</i> BuPh <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <b>10</b> . . . . .	121



6.4.8	Darstellung von $[(\text{BImY})\text{HGaPSitBuPh}_2]_2$ <b>11</b>	122
6.5	Darstellung der monomeren Verbindungen	123
6.5.1	Darstellung von $[(\text{IMes})\text{Et}_2\text{AlP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]$ <b>15</b>	123
6.5.2	Darstellung von $[(\text{IMes})\text{Et}_2\text{AlP}(\text{H})\text{SiMe}_2\text{Thex}]$ <b>16</b>	124
6.5.3	Darstellung von $[(\text{IPr})\text{Et}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]$ <b>17</b>	125
6.5.4	Darstellung von $[(\text{IMes})\text{Et}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]$ <b>18</b>	126
6.5.5	Darstellung von $[(\text{SiMes})\text{Et}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]$ <b>19</b>	127
6.5.6	Darstellung von $[(\text{IDipp})\text{Et}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]$ <b>20</b>	128
6.5.7	Darstellung von $[(\text{IMes})(i\text{Pr}_2)\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]$ <b>21</b>	129
6.5.8	Darstellung von $[(\text{DMAP})t\text{Bu}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]$ <b>22</b>	130
6.5.9	Darstellung von $[(\text{IMes})\text{Et}_2\text{InP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]$ <b>23</b>	131
6.5.10	Darstellung von $[(\text{IMes})i\text{Pr}_2\text{GaAs}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_2\text{Ph}]$ <b>24</b>	132
6.6	Darstellung von Heterocubanen	133
6.6.1	Darstellung von $[\text{HGaPSitBu}_2\text{Ph}]_4$ <b>13</b>	133
6.6.2	Darstellung von $[\text{EtGaPSitBuPh}_2]_4$ <b>25</b>	134
6.6.3	Darstellung von $[i\text{PrGaPSitBuPh}_2]_4$ <b>26</b>	135
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>137</b>
7.1	Abkürzungsverzeichnis	138
7.2	Nummerierung der Verbindungen	139
7.3	Kristallographische Daten	140
7.3.1	$[i\text{Pr}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]_2$ ( <b>1</b> )	140
7.3.2	$[\text{Et}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]_2$ ( <b>2</b> )	141
7.3.3	$[t\text{Bu}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]_2$ ( <b>3</b> )	142
7.3.4	$[t\text{Bu}_2\text{AlP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]_2$ ( <b>4</b> )	143
7.3.5	$[(\text{Me}_3\text{N})\text{HALPSitBuPh}_2]_2$ ( <b>5</b> )	144
7.3.6	$[(\text{IPr})\text{HALPSitBuPh}_2]_2$ ( <b>6</b> )	145
7.3.7	$[(\text{BImy})\text{HALPSitBuPh}_2]_2$ ( <b>7</b> )	146
7.3.8	$[(\text{IMes})\text{HALPSitBuPh}_2]_2$ ( <b>8</b> )	147
7.3.9	$[(\text{Me}_3\text{N})\text{HGaPSitBuPh}_2]_2$ ( <b>9</b> )	148
7.3.10	$[(\text{IPr})\text{HGaPSitBuPh}_2]_2$ ( <b>10</b> )	149
7.3.11	$[(\text{BImY})\text{HGaPSitBuPh}_2]_2$ ( <b>11</b> )	150
7.3.12	$[(\text{IMes})\text{HALAsSi}i\text{Pr}_3]_2$ ( <b>12</b> )	151
7.3.13	$[\text{HALPSitBu}_2\text{Ph}]_4$ ( <b>13</b> )	152
7.3.14	$[(\text{DMAP})\text{GaH}_3]$ ( <b>14</b> )	153
7.3.15	$[(\text{IMes})\text{Et}_2\text{AlPHSi}t\text{BuPh}_2]$ ( <b>15</b> )	154
7.3.16	$[(\text{IMes})\text{Et}_2\text{AlPHSiMe}_2\text{Thex}]_2$ ( <b>16</b> )	155

7.3.17	$[(\text{IPr})\text{Et}_2\text{GaPHSi}t\text{BuPh}_2]$ ( <b>17</b> ) . . . . .	156
7.3.18	$[(\text{IMes})\text{Et}_2\text{GaPHSi}t\text{BuPh}_2]$ ( <b>18</b> ) . . . . .	157
7.3.19	$[(\text{SIMes})\text{Et}_2\text{GaPHSi}t\text{BuPh}_2]$ ( <b>19</b> ) . . . . .	158
7.3.20	$[(\text{IDipp})\text{Et}_2\text{GaPHSi}t\text{BuPh}_2]$ ( <b>20</b> ) . . . . .	159
7.3.21	$[(\text{IMes})i\text{Pr}_2\text{GaPHSi}t\text{BuPh}_2]$ ( <b>21</b> ) . . . . .	160
7.3.22	$[(\text{DMAP})t\text{Bu}_2\text{GaPHSi}t\text{BuPh}_2]$ ( <b>22</b> ) . . . . .	161
7.3.23	$[(\text{IMes})\text{Et}_2\text{InPHSi}t\text{BuPh}_2]$ ( <b>23</b> ) . . . . .	162
7.3.24	$[(\text{IMes})i\text{Pr}_2\text{GaAsHSi}t\text{Bu}_2\text{Ph}]$ ( <b>24</b> ) . . . . .	163
7.3.25	$[\text{EtGaPSi}t\text{BuPh}_2]_4$ ( <b>25</b> ) . . . . .	164
7.3.26	$[i\text{PrGaPSi}t\text{BuPh}_2]_4$ ( <b>26</b> ) . . . . .	165
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>167</b>

# Tabellenverzeichnis

1.1	Literaturbekannte monomere Ga-P-/As-Verbindungen mit Ga-E-Bindungslänge. . . . .	14
3.1	Ausgewählte Atomabstände, Bindungslängen und -winkel von Verbindung <b>1</b> . . . . .	30
3.2	Ausgewählte Atomabstände, Bindungslängen und -winkel von Verbindung <b>2</b> . . . . .	35
3.3	Ausgewählte Atomabstände, Bindungslängen und -winkel von Verbindung <b>3</b> . . . . .	38
3.4	Ausgewählte Atomabstände, Bindungslängen und -winkel von Verbindung <b>4</b> . . . . .	41
3.5	Chemische Verschiebung verschiedener cyclischer Verbindungen des Typs $[R_2MP(H)SiR'_3]_2$ im $^{31}P$ -NMR. . . . .	44
3.6	Ausgewählte Atomabstände, Bindungslängen und -winkel von Verbindung <b>5</b> . . . . .	46
3.7	Ausgewählte Atomabstände, Bindungslängen und -winkel von Verbindung <b>6</b> und <b>7</b> . . . . .	50
3.8	Ausgewählte Atomabstände, Bindungslängen und -winkel von Verbindung <b>8</b> . . . . .	52
3.9	Ausgewählte Atomabstände, Bindungslängen und -winkel von Verbindung <b>9</b> . . . . .	55
3.10	Ausgewählte Atomabstände, Bindungslängen und -winkel von Verbindung <b>10</b> und <b>11</b> . . . . .	58
3.11	Vergleich ausgewählter NMR-Signale der verschiedenen Addukte. . . . .	59
3.12	Ausgewählte Atomabstände, Bindungslängen und -winkel von Verbindung <b>12</b> . . . . .	61
3.13	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung <b>13</b> . . . . .	62
3.14	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung <b>15</b> . . . . .	66
3.15	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung <b>16</b> . . . . .	69
3.16	$^{31}P$ -NMR-Daten weiterer Monomere des Typs $[(NHC)Et_2AlP(H)SiR'_3]$ . . . . .	71
3.17	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen <b>17</b> , <b>18</b> , <b>19</b> und <b>20</b> . . . . .	73
3.18	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung <b>21</b> . . . . .	74
3.19	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung <b>22</b> . . . . .	76
3.20	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung <b>23</b> . . . . .	78
3.21	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung <b>24</b> . . . . .	79
3.22	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung <b>25</b> . . . . .	84

3.23	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung <b>26</b> . . . . .	86
------	---	----

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Bandlücken der verschiedenen binären 13/15-Halbleitermaterialien in eV im Vergleich zu ausgewählten Materialien. <sup>[1]</sup> . . . . .	1
1.2	Beispiele dreier cyclischer Systeme von WELLS sowie VON HÄNISCH. <sup>[2-4]</sup> . .	6
1.3	Verbindung $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InP(H)Ad}]_2$ mit Adamantylsubstituenten. <sup>[5]</sup> . . .	8
1.4	Beispiele monomerer 13/15-Verbindungen . . . . .	11
1.5	Beispiele monomerer 13/15-Verbindungen mit elektronischer Stabilisierung	12
1.6	Beispiele monomerer 13/15-Verbindungen mit M=E-Doppelbindung . . .	14
1.7	NHC- <i>push-pull</i> -System . . . . .	15
1.8	NHC Zusammenfassung . . . . .	16
1.9	% $V_{\text{bur}}$ sowie $\text{LNi(CO)}_3$ -Komplex für TEP. . . . .	17
1.10	Beispiel für eine (NHC)14/15-Doppelbindung sowie für ein Phosphiniden.	19
1.11	Beispiel eines (NHC)AlH <sub>3</sub> -M(CO) <sub>4</sub> -Komplexes sowie einer abnormalen (NHC)AlMe <sub>3</sub> -Verbindung. . . . .	20
3.1	Molekülstruktur von <b>1</b> im Kristall. . . . .	30
3.2	<sup>1</sup> H-NMR- und <sup>31</sup> P-NMR-Spektren von <b>1</b> . . . . .	32
3.3	AA'XX'-Halbspektrum sowie Bestimmungsgleichungen . . . . .	33
3.4	Molekülstruktur von <b>2</b> im Kristall. . . . .	35
3.5	Molekülstruktur von <b>3</b> im Kristall. . . . .	38
3.6	Temperaturabhängige Messung des Isomerengemischs von <b>3</b> . . . . .	39
3.7	Molekülstruktur von <b>4</b> im Kristall. . . . .	41
3.8	Vergleich der Oben- und Seitenansicht der Ringstrukturen <b>1</b> , <b>2</b> , <b>3</b> und <b>4</b> . . .	43
3.9	Molekülstruktur von <b>5</b> im Kristall. . . . .	45
3.10	Seitenansicht von <b>5</b> . . . . .	46
3.11	HOMO von <b>5</b> mit 0.08 Bohr <sup>3</sup> auf dem def2-TZVPP-Level. <sup>[6-9]</sup> . . . . .	46
3.12	Molekülstruktur von <b>6</b> im Kristall. . . . .	49
3.13	Molekülstruktur von <b>7</b> im Kristall. . . . .	49
3.14	Molekülstruktur von <b>8</b> im Kristall mit ausgeblendeten organischen Gruppen an den Silylsubstituenten. . . . .	52

3.15	Molekülstruktur von <b>8</b> im Kristall mit ausgeblendeten NHC-Substituenten, um 90° gedreht. . . . .	52
3.16	Molekülstruktur von <b>9</b> im Kristall. . . . .	55
3.17	HOMO von <b>9</b> mit 0.08 Bohr <sup>3</sup> auf dem def2-TZVPP-Level. <sup>[6-9]</sup> . . . . .	56
3.18	Molekülstruktur von <b>10</b> im Kristall. . . . .	57
3.19	Molekülstruktur von <b>11</b> im Kristall. . . . .	58
3.20	Molekülstruktur von <b>12</b> im Kristall. . . . .	61
3.21	Molekülstruktur von <b>13</b> im Kristall. . . . .	62
3.22	Molekülstruktur von <b>14</b> im Kristall. . . . .	63
3.23	Molekülstruktur von <b>15</b> im Kristall. . . . .	66
3.24	HOMO von <b>15</b> mit 0.09 Bohr <sup>3</sup> auf dem def2-TZVPP-Level. <sup>[6-9]</sup> . . . . .	67
3.25	Molekülstruktur von <b>16</b> im Kristall. . . . .	69
3.26	Molekülstruktur von <b>17</b> [(IPr)Et <sub>2</sub> GaP(H)SitBuPh <sub>2</sub> ] . . . . .	72
3.27	Molekülstruktur von <b>18</b> [(IMes)Et <sub>2</sub> GaP(H)SitBuPh <sub>2</sub> ] . . . . .	72
3.28	Molekülstruktur von <b>19</b> [(SIMes)Et <sub>2</sub> GaP(H)SitBuPh <sub>2</sub> ] . . . . .	72
3.29	Molekülstruktur von <b>20</b> [(IDipp)Et <sub>2</sub> GaP(H)SitBuPh <sub>2</sub> ] . . . . .	72
3.30	Molekülstruktur von <b>21</b> im Kristall. . . . .	74
3.31	Molekülstruktur von <b>22</b> im Kristall. . . . .	76
3.32	Molekülstruktur von <b>23</b> im Kristall. . . . .	78
3.33	Molekülstruktur von <b>24</b> im Kristall. . . . .	79
3.34	Seiten- und Längsansicht des C···H-Abstandes in <b>18</b> . . . . .	82
3.35	Temperaturabhängige <sup>31</sup> P-NMR-Spektren von <b>18</b> in Toluol-d <sub>8</sub> . . . . .	83
3.36	Molekülstruktur von <b>25</b> im Kristall. . . . .	84
3.37	TGA-Kurve von Verbindung <b>18</b> im Argon-Strom im Bereich von 25 bis 300 °C. . . . .	85
3.38	Molekülstruktur von <b>26</b> im Kristall. . . . .	86
3.39	Temperaturabhängige <sup>31</sup> P-NMR-Spektren von <b>17</b> in Toluol-d <sub>8</sub> . . . . .	87
3.40	TGA-Kurve sowie Verlauf des Massendetektors von <b>17</b> im Argon-Strom im Bereich von 25 bis 400 °C. . . . .	88
3.41	<sup>31</sup> P-NMR-Spektrum von Verbindung <b>17</b> nach Erhitzen auf 250 °C. . . . .	89
4.1	Molekülstruktur von Verbindung <b>5</b> . . . . .	93
5.1	Molecular structure of <b>5</b> . . . . .	100

# Schemenverzeichnis

1.1	Synthesewege zu 13/15-Verbindungen des Typs $[R_2MER'_2]_n$ ( $n = 1-4$ ): (a) Dehalo- bzw. Dehydrosilylierung; (b) Salzeliminierung; (c) Alkan- bzw. Wasserstoffeliminierung. . . . .	3
1.2	Beispiele für Alkaneliminierungsreaktionen zu ausgewählten 13/15-Verbindungen des Typs $[R_2MER'_2]_n$ ( $n = 2-4$ ). . . . .	4
1.3	Mittels Wasserstoffeliminierung dargestellte 13/15-Verbindungen des Typs $[(Me_3N)H_2MEH_2\{W(CO)_5\}]_n$ ( $n = 1, 3, 6$ ). . . . .	5
1.4	Dissoziation von Distiban- <i>bis</i> -Addukten zu cyclischen M/Sb-Verbindungen des Typs $R_2MSbR'_2]_n$ ( $n = 2, 3$ ). . . . .	5
1.5	Vergleich zwischen endo- und exocyclischer Stabilisierung in Vierringen. .	6
1.6	Typen monomerer 13/15-Verbindungen . . . . .	10
2.1	Schematische Darstellung der geplanten Synthese viergliedriger Cyclen. . .	23
2.2	Schematische Darstellung der Ligandensubstitution durch NHCs. . . . .	24
2.3	Schematische Darstellung der Spaltung viergliedriger Ringe durch NHCs. .	25
2.4	Schematische Reaktionspfad der Generierung einer M=P-Doppelbindung. .	25
3.1	Übersicht aller verwendeten NHCs inklusive der entsprechenden Abkürzungen. . . . .	28
3.2	Typen an Heterocyclen, die durch die äquimolare Reaktion von Silylphosphanen mit Metallorganylen / -hydriden der Gruppe 13 entstehen können. .	29
3.3	Unterschiedliche Schreibweisen der endocyclischen Bindungen von <b>2</b> . . . .	37
3.4	Gleichgewicht zwischen monomerer und dimerer Spezies bei unterschiedlicher Substitution des Aluminiums. . . . .	54
3.5	Schematische Darstellung der Ringspaltung durch N-Heterocyclische Carbene von Cyclen des Typs <b>I</b> (mit $M = Al-In$ , $R = org.$ Gruppe). . . . .	65
3.6	Struktur der (NHC)-Al-basierten Monomere. . . . .	66
3.7	Thermische Generierung einer Doppelbindung mittels Alkaneliminierung. .	82
4.1	Zusammenfassung der Cyclen des Typs <b>I</b> . . . . .	91

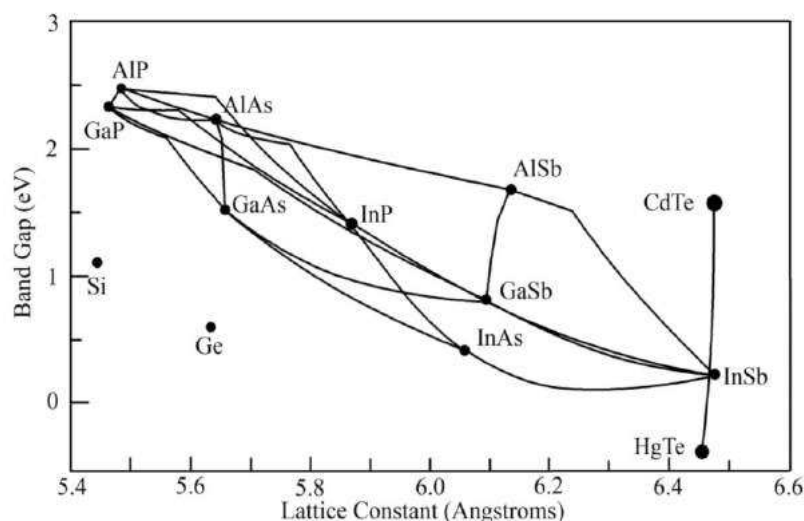
4.2	Darstellungsweg der erhaltenen endocyclisch stabilisierten Cyclen des Typs <b>II</b> sowie der Heterocubanstruktur <b>13</b> . . . . .	92
4.3	Syntheseweg und Zusammenfassung der monomeren Verbindungen. . . .	94
4.4	Schematische Darstellung der thermisch induzierten Tetramerisierung von <b>18</b> zu <b>25</b> . . . . .	95
5.1	Summary of type <b>I</b> -cycles . . . . .	99
5.2	Synthetic pathway to exocyclic stabilized four-membered cycles of type ( <b>II</b> ) as well as of the heterocubanestructure <b>13</b> . . . . .	100
5.3	Synthesis and summary of the herein characterized monomeric compounds.	102
5.4	Thermally induced tetramerization of the monomeric compound <b>18</b> to the heterocubane <b>25</b> . . . . .	103



# 1 Einleitung

## 1.1 13/15-Verbindungen im Allgemeinen

Ist die Rede von 13/15-Verbindungen so sind im Regelfall jene binären Verbindungen gemeint, die im Bezug zu Halbleitermaterialien stehen. Dies umfasst primär die Elemente Gallium und Indium in Kombination mit Stickstoff, Phosphor und Arsen. Aktuell ist Silicium als Element der Gruppe 14 das Mittel der Wahl für einen Großteil der Halbleitertechnik. Dies liegt unter anderem an den etablierten Aufreinigungsmethoden für hochreines Material sowie gut geeigneten physikalischen und chemischen Eigenschaften, die die Verarbeitung vereinfachen. Es wird jedoch durch seine Bandlücke als indirekter Halbleiter (1.11 eV) stark eingeschränkt.<sup>[10,11]</sup> Zwar kann diese durch entsprechende Dotierung in einem gewissen Rahmen variiert werden,<sup>[12,13]</sup> jedoch werden für deutlich höher- bzw. tieferliegende Bereiche andere Elemente oder Verbindungen benötigt. Einen großen Teil davon decken die binären 13/15-Verbindungen in ihren diversen Kombinationen ab, wie in Abb. 1.1 dargestellt.<sup>[1]</sup>



**Abbildung 1.1:** Bandlücken der verschiedenen binären 13/15-Halbleitermaterialien in eV im Vergleich zu ausgewählten Materialien.<sup>[1]</sup>

Anwendung finden die 13/15-Verbindungen seit den 1950er Jahren als Halbleitermaterialien und haben sich bis zum aktuellen Zeitpunkt in fast allen Bereichen der Elektronikbranche etabliert.<sup>[14–16]</sup> Die Herstellung dieser Halbleitermaterialien erfolgt meist über Gasphasenabscheidung auf einem geeigneten Substrat. Hierfür werden Gase oder leicht flüchtige Flüssigkeiten als Ausgangsmaterialien benötigt, was im Fall der 13/15-Verbindungen primär die Metallorganyle ( $\text{MMe}_3$ ,  $\text{MEt}_3$ ;  $\text{M} = \text{Al, Ga, In}$ ) bzw. die gasförmigen Pnikogenwasserstoffverbindungen ( $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ) sind. Diese sind entweder brennbar oder hochgradig giftig, was zu Umwelt- und Sicherheitsproblemen führt.<sup>[17]</sup> Als Alternative zu den riskanten Edukten wurden Verbindungen untersucht, die bereits Elemente beider Gruppen beinhalten. Diese *single-source*-Präkursoren sollten die Probleme der Toxizität, Brennbarkeit und Stöchiometrie in den MOCVD-Verfahren (*metal organic chemical vapor deposition*) deutlich verringern. Im Rahmen der Suche nach geeigneten Verbindungen, deren Untersuchung ihren Ursprung vor über 30 Jahren hatte, wurden zahlreiche solcher Präkursor-Verbindungen dargestellt, charakterisiert und bezüglich ihrer Anwendung eruiert.<sup>[18–21]</sup> Während nur ein geringer Teil davon als *single-source*-Präkursor geeignet war, konnte jedoch die Chemie der Verbindungen, die Bindungen zwischen einem Gruppe 13- und Gruppe 15-Element beinhalten, stark ausgeweitet werden.

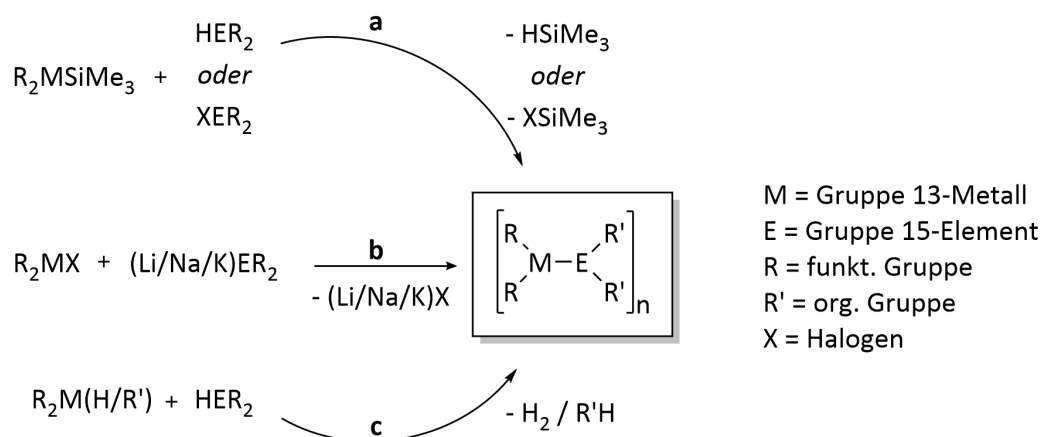
Neben dem Einsatzgebiet zur Darstellung von Halbleitermaterialien stehen solche molekularen Verbindungen, die aus organisch- oder Wasserstoffs substituierten Trielen und Pnikogenen aufgebaut sind, seit einiger Zeit wieder vermehrt im Fokus der Forschung. Diese Verbindungen stellen auch den Kernaspekt dieser Arbeit dar und sind im Folgenden unter der Bezeichnung „13/15-Verbindungen“ zu verstehen. Vor allem in Form von frustrierten Lewis-Säure/Base-Paaren (FLP), die die Fähigkeit besitzen, molekularen Wasserstoff zu aktivieren, sind sie von Interesse.<sup>[22]</sup> Durch den hohen sterischen Anspruch der Substituenten an dem Gruppe 13- sowie an dem Gruppe 15-Atom findet bei diesen Verbindungen keine Adduktbildung statt und die Reaktivität steigt deutlich. Hier sind vor allem die von der Gruppe um STEPHAN beschriebenen Phosphinoborane wie beispielsweise  $[\text{tBu}_3\text{P}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  zu nennen, welche erstmalig reversibel  $\text{H}_2$  aktivieren konnten.<sup>[23,24]</sup> Umgekehrt können diese FLPs als Hydrierungsreagenzien für Imine oder Enamine dienen.<sup>[25,26]</sup> Auch kleine Moleküle wie  $\text{CO}_2$  oder  $\text{SO}_2$  lassen sich von einigen FLPs binden und bei höheren Temperaturen wieder freigegeben.<sup>[27,28]</sup>

Abseits der FLPs können Lewis-Säure/Base-Addukte zwischen Triel- und Pnikogenverbindungen als Wasserstoffspeicher eingesetzt werden, wie im Falle des  $\text{H}_3\text{NBH}_3$ , welches einen hohen Wasserstoffmassenanteil von 19.6% sowie hydridische und protische Wasserstoffatome besitzt und über mehrere Routen molekularen Wasserstoff freisetzen kann.<sup>[29]</sup> Die höheren Homologen, wie beispielsweise das primäre Phosphan-Boran-Addukt  $\text{PhH}_2\text{PBH}_3$ , können unter thermischer Behandlung zu Polymeren des Typs  $[\text{PhHPBH}_2]_n$  mit erstaunlich ho-

hen Molekulargewichten umgesetzt werden.<sup>[30]</sup> Diese bilden potentielle Präkursoren für die Darstellung monolithischer und faserförmiger Borphosphide, die wiederum für die Halbleiterindustrie von Interesse sind.<sup>[31]</sup> Nicht zuletzt können Addukte der Form  $[R_3GaPPh_3]$  genutzt werden um die Gruppe 13-Metallorganyle durch reversible Komplexbildung aufzureinigen.<sup>[32]</sup>

## 1.2 Darstellungswege molekularer, unterschiedlich substituierter 13/15-Verbindungen

Die Synthese der Lewis-Säure/Base-Addukte erfolgt durch Koordination über das freie Elektronenpaar von Gruppe 15-Verbindungen an Gruppe 13-Spezies. Hierbei sind bereits viele Kombinationen an Säure/Base-Paaren dargestellt und untersucht worden. Aufwändiger wird es bei der Synthese von 13/15-Verbindungen des Typs  $[R_2MER'_2]_n$  ( $n = 1-4$ ), bei denen eine weitere Bindung zwischen beiden Elementen vorliegt. Die bekanntesten Konzepte sind in Schema 1.1 dargestellt. Der erste Weg (a) beschreibt die Dehalo- bzw. De-

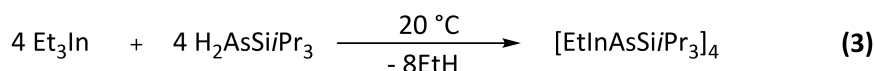
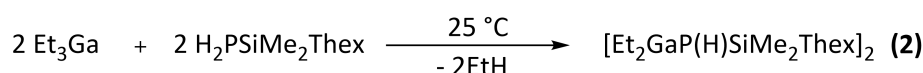
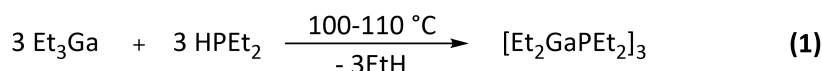


**Schema 1.1:** Synthesewege zu 13/15-Verbindungen des Typs  $[R_2MER'_2]_n$  ( $n = 1-4$ ): (a) Dehalo- bzw. Dehydrosilylierung; (b) Salzeliminierung; (c) Alkan- bzw. Wasserstoffeliminierung.

hydrosilylierung und bietet im Vergleich zu der Salzeliminierung (b) eine mildere Variante. Erstmals 1986 von der Gruppe um WELLS angewendet um mehrfach Arsanylsubstituierte Gallane darzustellen, bietet diese Methode einen guten Ausgangspunkt, vor allem für die höheren Homologen Antimon und Bismut sowie jene Derivate mit sterisch anspruchsvollen Substituenten wie verzweigten Alkyl- oder Arylgruppen.<sup>[33-35]</sup> Hierbei kann die Größe der erhaltenen Ringstrukturen über diese Substituenten gesteuert werden. Es zeigt sich dass kleine Substituenten zu sechsgliedrigen Ringen führen, während bei größeren Substituenten die viergliedrigen Derivate bevorzugt sind.<sup>[36]</sup>

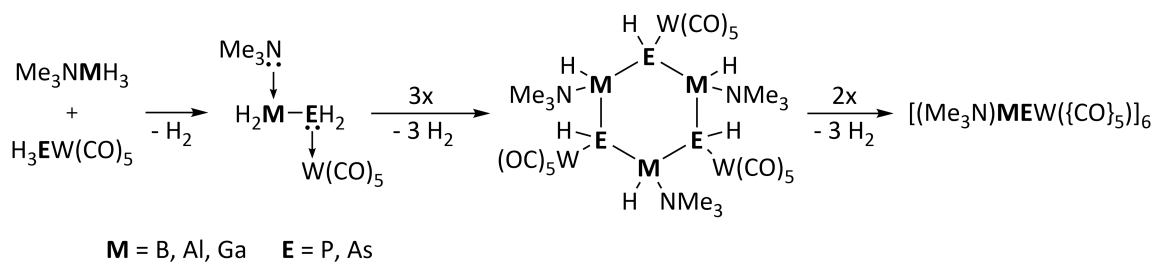
Die Reaktion zwischen einfach/zweifach metallierten Pnikogenen des Typs  $(\text{Li/Na/K})_x\text{ER}_{3-x}$  ( $x = 1, 2$ ;  $\text{E} = \text{P, As, Sb}$ ) sowie Metallhalogeniden führt unter Salzeliminierung (**b**) ebenfalls zu molekularen 13/15-Verbindungen. Dieser Weg ist vor allem für sterisch anspruchsvolle Edukte wie  $\text{MtBu}_2\text{Cl}$  ( $\text{M} = \text{Al, Ga, In}$ ) und  $\text{LiP}(\text{Me}_3\text{Ph})_2$  attraktiv. Die Salzeliminierung bietet Zugang zu den sterisch abgeschirmten monomeren 13/15-Verbindungen des Typs  $[\text{R}_2\text{MER}'_2]$ , welche über andere Syntheserouten aufgrund zu geringer Reaktivität nur schwer darstellbar sind.<sup>[37]</sup>

Ein alternativer, vor allem auch selektiver und im Rahmen dieser Arbeit relevanter Weg ist die Alkan- bzw. Wasserstoffeliminierung (**c**). Bei dieser, nach seinem Erstanwender aus den 1960er Jahren auch COATES-METHODE genannte Variante, werden bei meist leicht erhöhten Temperaturen niedere Alkane wie Methan, Ethan, Propan oder auch Wasserstoff abgespalten, abhängig von der Wahl des Präkursors.<sup>[38,39]</sup> So benötigen Reaktionen zwischen Galliumorganen und sekundären Phosphanen meist Temperaturen um 100 °C (Gleichung 1 in Schema 1.2).<sup>[40]</sup> Bei acideren Protonen wie im Falle von Silylphosphanen bzw. -arsanen erfolgt die Reaktion bereits bei niedrigeren Temperaturen (Beispiel 2).<sup>[41]</sup> Zuletzt nimmt die Reaktivität bei den Verbindungen der schwereren Elemente wie Indium und Arsen zu, sodass deren Alkaneliminierung bereits bei Raumtemperatur stattfindet (Beispiel 3).<sup>[42]</sup>



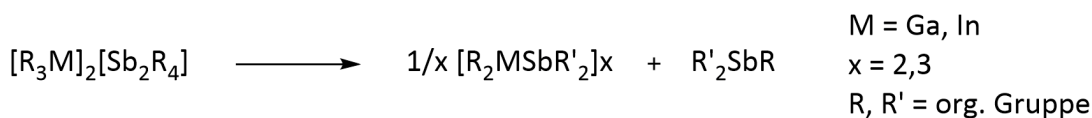
**Schema 1.2:** Beispiele für Alkaneliminierungsreaktionen zu ausgewählten 13/15-Verbindungen des Typs  $[\text{R}_2\text{MER}'_2]_n$  ( $n = 2-4$ ).

Eine ähnliche hohe Reaktivität kann bei der Wasserstoffeliminierung beobachtet werden. Auf diesem Wege konnten JONES und ATWOOD, ausgehend von  $i\text{Bu}_2\text{AlH}$  und  $\text{Ph}_3\text{SiPH}_2$ , die cyclische Verbindung  $[i\text{Bu}_2\text{AlP(H)SiPh}_3]_2$  bereits bei Raumtemperatur darstellen.<sup>[43]</sup> DRIESS et al. gelang unterdessen eine ähnliche Synthese, bei der Lewis-Basestabilisierte Metallhydride mit primären Silylphosphanen bei 35 °C unter  $\text{H}_2$ -Abspaltung zu viergliedrigen Ringen reagierten.<sup>[44]</sup> Ausgehend von den Lewis-Säure- (LS) bzw. Lewis-Base- (LB) stabilisierten Wasserstoffverbindungen  $\text{H}_3\text{E( LS )}$  sowie  $(\text{LB})\text{MH}_3$  konnte die Gruppe um SCHEER monomere, cyclische und käfigartige 13/15-Verbindungen des Typs  $[(\text{Me}_3\text{N})\text{H}_2\text{MEH}_2\{\text{W(CO)}_5\}]_n$  ( $n = 1, 3, 6$ ) darstellen (Schema 1.3).<sup>[45,46]</sup>



**Schema 1.3:** Mittels Wasserstoffeliminierung dargestellte 13/15-Verbindungen des Typs  $[(Me_3N)H_2MEH_2\{W(CO)_5\}]_n$  ( $n = 1, 3, 6$ ).

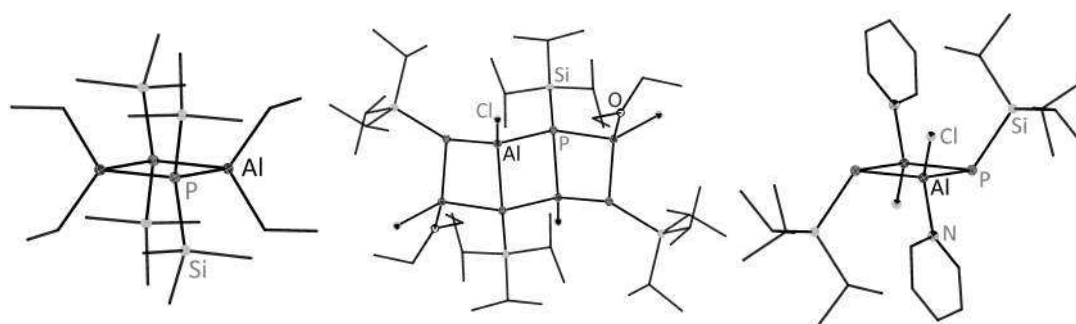
Zudem gelang der Gruppe um SCHULZ eine alternative Synthese der schwereren Stibanylgallane und -indane mittels Dissoziation von Distiban-*bis*-Addukten zu vollständig alkylsubstituierten Ga-Sb und In-Sb-Heterocyclen (Schema 1.4).<sup>[35,47]</sup>



**Schema 1.4:** Dissoziation von Distiban-*bis*-Addukten zu cyclischen M/Sb-Verbindungen des Typs  $R_2MSbR'_2]_n$  ( $n = 2, 3$ ).

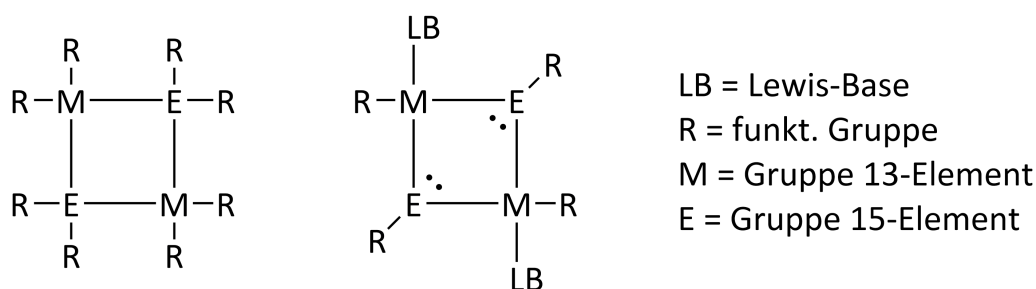
### 1.3 Cyclische 13/15-Verbindungen des Typs $[R_2MER'_2]_n$

Cyclen sind das vorherrschende Strukturmotiv in molekularen 13/15-Verbindungen des Typs  $[R_2ME'_2]_n$  ( $n \geq 2$ ). Durch die Affinität der Elemente beider Gruppen intramolekulare Lewis-Säure/Base-Wechselwirkungen einzugehen, findet in den meisten Fällen die Bildung einer Ringstruktur statt. Auf Seiten der Phosphanylalane, -gallane und -indane gibt es mittlerweile ein breites Spektrum solcher Verbindungen. So konnten die Gruppen um WESTERHAUSEN und WELLS bereits zu Beginn der 1990er Jahre eine Reihe von  $[R_2AlPR'_2]_2$ -Vierringen mittels Dehalosilylierung bzw. Salzeliminierung darstellen.<sup>[2,48]</sup> Durch ausreichend kleine Substituenten konnten auch sechsgliedrige Ringe wie  $[(Me_3Si)_2AlP(H)(C_6H_{11})]_3$  erhalten werden. Die Darstellung von Sechsringen gelang auch der Gruppe um SCHEER bei der bereits erwähnten Wasserstoffeliminierung (siehe Schema 1.3).<sup>[45,46]</sup> Unterdessen konnten VON HÄNISCH et al. in mehreren Fällen leiterartige Verbindungen dreier kondensierter Vierringe darstellen (Siehe Abb. 1.2, Mitte).<sup>[3,49]</sup> Selbigem gelang zudem die Synthese des viergliedrigen Cyclus  $[(Pyr)ClAlPSiPr_3]_2$ -Cyclus ohne intramolekulare Wechselwirkung zwischen dem *lone pair* des Phosphoratoms und dem Aluminiumatom (Abb. 1.2, rechts).<sup>[4]</sup>



**Abbildung 1.2:** Beispiele dreier cyclischer Systeme von WELLS sowie von HÄNISCH.<sup>[2–4]</sup>

Innerhalb der viergliedrigen Ringsysteme gibt es zwei strukturell unterschiedliche Typen. Die meisten der bisher erwähnten und literaturbekannten viergliedrigen Cyclen weisen im Regelfall eine planare Struktur auf, in der beide das Gruppe 13- und Gruppe 15-Element die Koordinationszahl vier aufweist und das freie Elektronenpaar des Pnikogenatoms eine intramolekulare (endocyclische) Wechselwirkung mit dem Metallatom eingeht. Daneben sind cyclische Verbindungen bekannt, in denen das Elektronendefizit des Gruppe 13-Elements durch eine Lewis-Base exocyclisch stabilisiert wird. (siehe Abb. 1.2, rechts). In diesen liegt das Metallatom weiterhin vierfach koordiniert vor, jedoch das Pnikogen nur dreifach und dessen freies Elektronenpaar ist nicht Teil der innercyclischen Bindungen. Ein schematischer Vergleich ist in Schema 1.5 zu sehen.



**Schema 1.5:** Vergleich zwischen endo- und exocyclischer Stabilisierung in Vierringen.

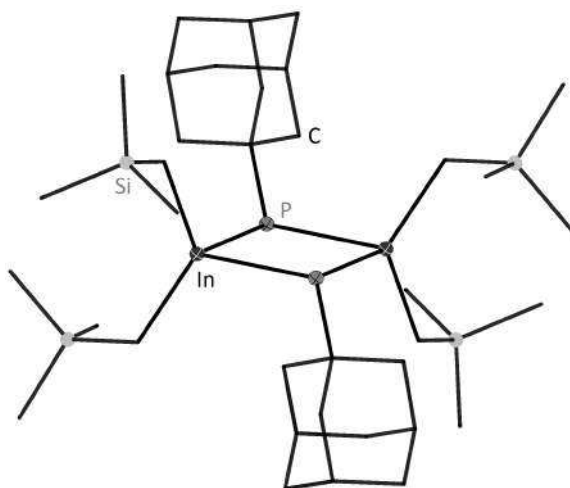
Durch sterisch anspruchsvolle *tert*-Butylsubstituenten am Aluminium gelang der Gruppe um SCHULZ mittels  $H_2$ -Eliminierung die Darstellung der Verbindung  $[tBu_2AlP(H)SiMe_3]_2$ , die im Gegensatz zu dem Großteil der bisher beschriebenen Verbindungen ein Wasserstoffatom am Phosphoratom trägt.<sup>[35]</sup> Die Funktionalisierung der beteiligten Gruppe 13- und Gruppe 15-Atome konnte SCHEER und seine Mitarbeiter mit dem Lewis-Säure/Base-stabilisierten Vierring  $[(Me_3N)(H)AlP(H)\{W(CO)_5\}]_2$  maximieren.<sup>[46]</sup>

Aus den bisher beschriebenen cyclischen Verbindungen auf Basis von Aluminium und Phosphor gehen einige Trends bezüglich der Synthese dieser Verbindungen hervor. Die Größe der Substituenten sowohl am Metallatom als auch am Pnikogenatom hat direkten Einfluss auf die Größe der erhaltenen Ringstruktur: je kleiner die Substituenten, desto wahrscheinlicher ist die Ausbildung von Tri- oder Oligomerisierungsprodukten wie sechs- oder mehrzähligen Cyclen. Im Gegensatz dazu können durch entsprechend große Substituenten selektiv die viergliedrigen Ringe oder sogar monomere Spezies erhalten werden. Findet bei den Ausgangsverbindungen eine elektronische Absättigung in Form von Lewis-Säure/Base-Addukten des Typs  $[(LB)MR_3]$  bzw.  $[(LS)ER_3]$  statt, so sinkt deren Reaktivität deutlich, was im Gegenzug eine Steigerung der Selektivität zur Folge hat und es trotz kleiner Substituenten ermöglicht, viergliedrige Ringsysteme darzustellen. Demgegenüber ermöglichen sehr reaktive, zweifach alkalimetallierte Pnikogenwasserstoffverbindungen  $(Li/Na)_2ER$  bei der Reaktion mit Metallchloriden die selektive Ausbildung mehrfach verknüpfter Cyclen in Form von Leiterstrukturen. Diese Konzepte lassen sich auch auf die im Folgenden beschriebenen Verbindungen der höheren Homologen der jeweiligen Gruppen übertragen.

Auf Seiten der Gallium-Phosphor-basierten cyclischen Verbindungen gibt es eine noch größere Vielfalt an unterschiedlich substituierten Systemen, da hier die Motivation für die eingangs erwähnten Präkursoren des binären Galliumphosphanids GaP deutlich höher war.<sup>[50]</sup> Betrachtet man die literaturbekannten Verbindungen, so zeigt sich ein breites Spektrum, dessen Ursprung auf die ersten Synthesen von COATES in den 1960er Jahren zurückzuführen ist.<sup>[38,39]</sup> Während zu dieser Zeit die Synthese der cyclischen Verbindungen durch thermische Alkaneliminierung geschah, war später die Dehalo- und Dealkylsilylierung, ausgehend von  $P(SiR_3)_3$  und den Galliumhalogeniden bzw. -organylen, der bevorzugte Weg um gezielt vier- und sechsgliedrige Cyclen wie beispielsweise die Verbindungen  $[I_2GaP(SiMe_3)_2]_2$  oder  $[Me_2GaP(SiMe_3)_2]_2$  darzustellen.<sup>[51–56]</sup> Mittels Salzeliminierung gelang es unterdessen, viergliedrige Cyclen mit sterisch sehr anspruchsvollen Substituenten zu isolieren. Dazu gehören unter anderem Verbindungen wie  $[(vinyl)_2GaPtBu_2]_2$ <sup>[57]</sup> oder  $[(neopentyl)_2GaPPh_2]_2$ .<sup>[58]</sup> Kürzlich konnten zudem VON HÄNISCH et al. zeigen, dass durch Verknüpfung zweier Phosphanyleinheiten über eine Siloxanbrücke und anschließende Reaktion mit Galliumorganylen sogar 16-gliedrige Makrocyclen dargestellt werden können.<sup>[59]</sup> Unter den bekannten cyclischen Verbindungen sind jedoch nur wenige als CVD-Präkursoren geeignet. Eine Ausnahme bildet hier die Verbindung  $[nBu_2GaPtBu_2]_2$ , die sich als effektiver *single-source*-Präkursor für kristalline GaP- bzw. das Arsenanalogon für GaAs-Schichten herausgestellt hat.<sup>[60]</sup>

Die entsprechenden cyclischen Phosphanylindane lassen sich meist nur mit sterisch anspruchsvollen Substituenten isolieren. Verbindungen mit Substituenten geringer Größe an dem Indium- oder Phosphoratom gibt es nur in Kombination mit sterisch anspruchsvol-

len Substituenten an dem jeweils anderen Atom. Beispielhaft dafür sind die Verbindungen  $[\text{Mes}_2\text{InPET}_2]_2$  oder  $[\text{Me}_2\text{InPtBu}_2]_2$ .<sup>[61,62]</sup> Eine besondere Vielfalt hingegen gibt es bei der Kombination möglichst großer Substituenten an beiden Elementen. Hier dienen Verbindungen wie  $[t\text{Bu}_2\text{InP}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  oder  $[(\text{PhCH}_2)_2\text{InP}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  als Ausgangsmaterialien für die Darstellung von InP-Nanodrähte. Diese InP-Nanodrähte besitzen eine signifikant verminderte Toxizität verglichen mit den häufig verwendeten Übergangsmetallverbindungen wie CdSe. Jedoch benötigen die, für die Darstellung der InP-Nanodrähte verwendeten, Edukte sterisch anspruchsvolle Alkylsubstituenten als stabilisierenden Bestandteil der während der Reaktion gebildeten Intermediate.<sup>[63,64]</sup> Diese Edukte sind synthetisch schwerer zugänglich, jedoch bietet eine Substitution mit sterisch anspruchsvollen Gruppen Zugang zu viergliedrigen Ringsystemen mit sekundären Phosphanen als Bestandteil des Cyclus (z.B.  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InP}(\text{H})\text{Ad}]_2$ , Ad = Adamantyl, siehe Abbildung 1.3)<sup>[5]</sup> oder einfach halogenierten Indiumatomen (z.B.  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)(\text{Cl})\text{InP}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ ),<sup>[65]</sup> auf deren Grundlage eine weitere Funktionalisierung möglich ist.



**Abbildung 1.3:** Verbindung  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InP}(\text{H})\text{Ad}]_2$  mit Adamantylsubstituenten.<sup>[5]</sup>

## Metallarsane, -stibane, -bismutane

Die Verbindungen der schwereren Pnikogene Arsen, Antimon und Bismut sind synthetisch deutlich schwerer zugänglich und weisen, im Gegensatz zu dem leichteren Homologen Phosphor, keine NMR-aktiven Spin  $\frac{1}{2}$ -Kerne auf, wodurch die Routineanalytik erschwert wird. Dies und eine signifikant geringere Stabilität der erhaltenen cyclischen Verbindungen führen dazu, dass die entsprechenden viergliedrigen Ringe in deutlich geringe-

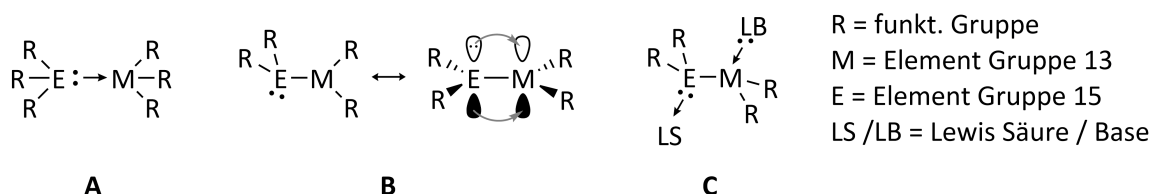


rem Ausmaß untersucht wurden. Zur Darstellung der Metallarsane wird häufig die Dehalosilylierung als Syntheseweg gewählt. Ein Großteil der bekannten cyclischen Verbindungen besteht aus  $As(SiMe_3)_2$ -Einheiten und die Metallatomen mit einer Vielfalt an organischen Substituenten R, woraus sich Verbindungen des Typs  $[R_2MAs(SiMe_3)_2]_2$  ( $M = Al, Ga, In$ ) ergeben.<sup>[36,66–70]</sup> Neben  $As(SiMe_3)_3$  als Ausgangsverbindung sind vor allem  $tBu_2AsH$  sowie dessen lithiierte Variante  $tBu_2AsLi$  von Bedeutung. Ausgehend von diesen Edukten sind auch viergliedrige Cyclen mit Halogensubstituenten an dem Metallatom zugänglich ohne dass die Gefahr einer weiteren Kondensation zu größeren Cyclen oder Käfigstrukturen besteht.<sup>[57,71]</sup> Trotz der geringeren Stabilität konnten im Bereich der Arsenverbindungen ebenfalls viergliedrige Cyclen mit exocyclischer Stabilisierung isoliert werden, was anhand der Verbindungen  $[(Me_3N)(H)AlAsSiPr_3]_2$  und  $[(Et_3N)(Cl)AlAsSiMe_2(CMe_2iPr)]_2$  demonstriert wird.<sup>[4,44]</sup> Während bei den Metallarsanen vor allem die Galliumverbindungen aufgrund geeigneter Vorläufer für GaAs-Halbleitermaterialien von Interesse sind,<sup>[72]</sup> ist auch InAs in Form von Quantenpunkten (engl. *quantum dot*: nanokristalline, farbige Halbleiter) zunehmend von Bedeutung. Bei dessen Herstellung dienen viergliedrige Cyclen wie  $[Et_2InAs(tBu_2)]_2$  als Präkursor.<sup>[73]</sup>

Die cyclischen Metallstibane und -bismutane wurden im Vergleich zu den analogen Verbindungen der leichteren Pnikogene erst spät und auch weniger intensiv untersucht, da diese fast ausschließlich über Dehalo- und Dehydrosilylierung zugänglich sind.<sup>[74]</sup> Dies führt dazu, dass nur eine handvoll dieser Verbindungen bekannt sind, von denen die Galliumderivate den größten Anteil ausmachen.<sup>[75–80]</sup> Zudem sind vermehrt sechsgliedrige Cyclen als Strukturmotiv zu beobachten, was den Erkenntnissen der Gruppe um SCHULZ gerecht wird, die in ihren Untersuchungen einen Zusammenhang zwischen der Größe des Cyclus und der Größe der Substituenten feststellen konnte. Es ergeben sich für die Stibane und Bismutane in Kombination mit kleinen Substituenten am Metallatom stets sechsgliedrige, unabhängig von dem gewählten Triel-Atom. Währenddessen ist erst bei sterisch sehr anspruchsvollen Substituenten an dem Metallatom eine Darstellung von viergliedrigen Ringen möglich.<sup>[36]</sup> So gibt es für die Kombination aus Aluminium und Bismut nur zwei literaturbekannte Verbindungen, den viergliedrigen Cyclus  $[tBu_2AlBi(SiMe_3)_2]_2$  sowie den Sechsring  $[Me_2AlBi(SiMe_3)_2]_3$ , die diese Systematik untermauern.<sup>[35,80]</sup> Die Gallium- und Indiumbismutane sind bisweilen nur in Form der sechsgliedrigen Cyclen  $[Me_2MBi(SiMe_3)_2]_3$  ( $M = Ga, In$ ) beschrieben worden.<sup>[76,81]</sup>

## 1.4 Monomere 13/15-Verbindungen

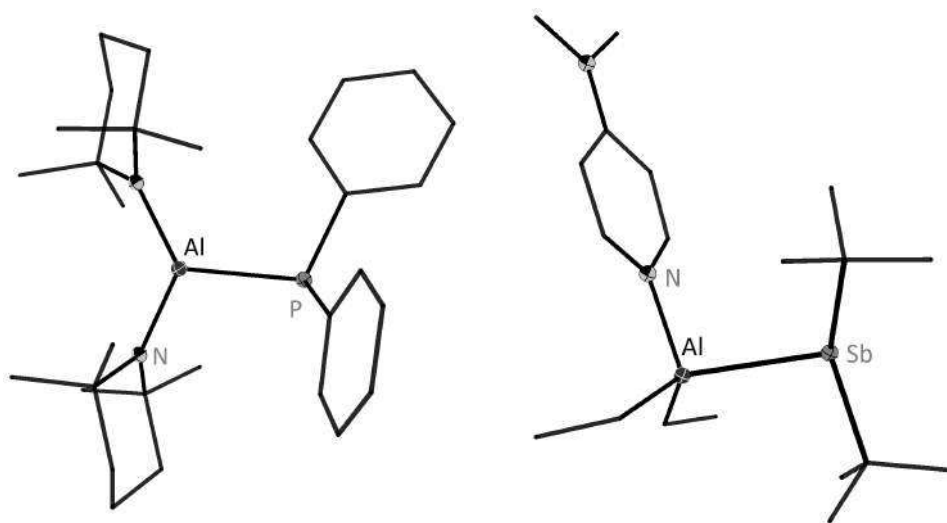
Die monomeren 13/15-Verbindungen des allgemeinen Typs  $[R_xMER'_y]$  ( $x, y = 2, 3$ ) lassen sich für ein besseres Verständnis in zwei Klassen unterteilen: die Lewis-Säure/Base-Addukte (**A**, Schema 1.6), sowie die  $\sigma$ -gebundenen Monomere (**B**). In ersteren besteht eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar des Pnikogens und einem vakanten Orbital des Triels und beide Elemente sind tetravalent. Im Gegensatz dazu sind sie in Verbindungen der Klasse **B** trivalent und das freie Elektronenpaar des Pnikogens hat nur geringen Anteil an der Bindungssituation, sodass die E-M-Bindung einen partiellen Doppelbindungscharakter beinhaltet (siehe folgendes Kapitel). Im Fall einer zusätzlichen elektronischen Stabilisierung durch Lewis-Säuren bzw. -Basen liegt erneut eine tetravalente Bindungssituation vor (**C**).



**Schema 1.6:** Monomere 13/15-Verbindungen als Addukt (links), kovalent gebunden (mitte), kovalent gebunden und elektronisch stabilisiert (rechts).

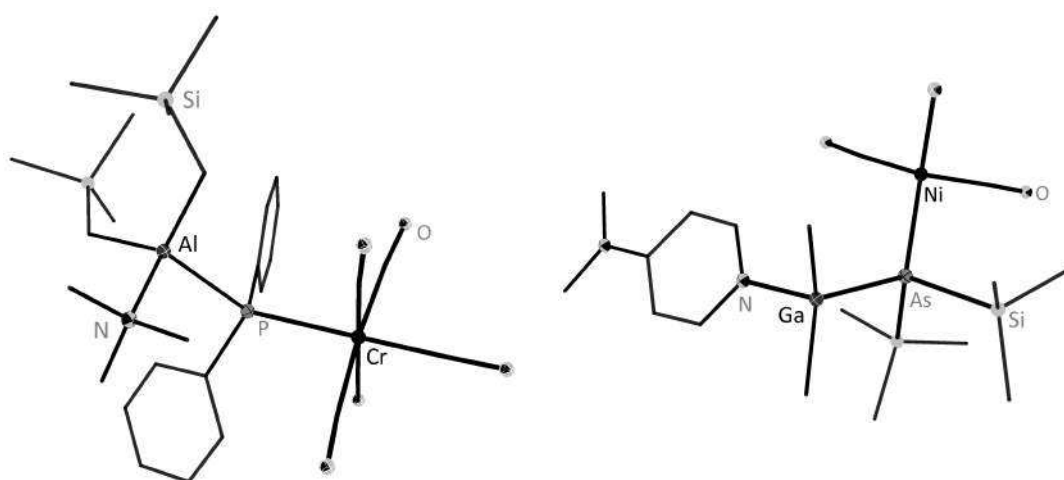
Zu den meistuntersuchten monomeren 13/15-Verbindungen des Typs  $[R_2MER'_2]$  mit kovalenter Bindung zählen die Phosphinoborane bzw. Borylphosphane. Sie werden terminologisch unterschieden, da bei ersterem ein planar umgebenes Phosphoratom vorliegt, während es bei den Borylphosphanen eine pyramidale Koordinationsumgebung annimmt. Vor allem die Phosphinoborane sind von wissenschaftlichen Interesse, da sie einen partiellen P=B-Doppelbindungscharakter aufweisen, der sich signifikant von dem niedrigeren Homologen B=N unterscheidet (siehe im folgenden Kapitel).<sup>[82]</sup> Dies bewirkte, dass eine bedeutende Anzahl unterschiedlich substituierter P-B-Monomere bis heute dargestellt und charakterisiert wurde.<sup>[83,84]</sup> Die elektronisch über Lewis-Säure/Base-Addukte stabilisierten Phosphinoborane wurden von der Gruppe um SCHEER in den letzten Jahren intensiv untersucht, beispielsweise die Verbindung  $[H_2PBH_2(NMe_3)]$ .<sup>[85]</sup> Ihnen gelang auch die Synthese der Homologen des Typs  $[(LB)H_2MEH_2(LS)]$  ( $M = B, Al, Ga; E = P, As$ ).<sup>[86,87]</sup> Sie konnten damit an frühere Untersuchungen von POWER und KROSSING anknüpfen, die jedoch statt elektronischer Stabilisierung eine Abschirmung durch sterisch anspruchsvolle Substituenten erwirkten und damit eine Kondensation zu dimeren Einheiten verhindern konnten.<sup>[37,88]</sup> Solche Addukte, wie das in Abbildung 1.4 dargestellte  $[(tmp)_2AlPPh_2]$

(tmp = Tetramethylpiperidin), dienten dem Zweck die Metall-Pnikogen-Bindung auf Doppelbindungsanteile zu untersuchen und konnten nur mit großen Substituenten isoliert werden. Weitere Modifizierungen gelangen der Gruppe um SCHULZ, die mittels der starken Lewis-Base DMAP (Dimethylaminopyridin) erfolgreich monomere, exocyclisch stabilisierte 13/15-Verbindungen des Typs  $[(\text{dmap})\text{R}_2\text{MER}'_2]$  ( $\text{M} = \text{Al-In}$ ;  $\text{E} = \text{P-Bi}$ ) darstellen konnten (Beispiel siehe Abb. 1.4).<sup>[89-91]</sup> Sie konnten auf diesem Wege auch das erste monomere Metallstiban sowie -bismutan isolieren und beschreiben.<sup>[89,92]</sup>



**Abbildung 1.4:** Beispiele eines sterisch abgeschirmten (links) sowie eines exocyclisch über DMAP stabilisierten 13/15-Monomers (rechts).<sup>[88,93]</sup>

Vorteilhaft ist die elektronische Absättigung des Gruppe 13-Metallatoms durch eine Lewis-Base in zweierlei Hinsicht. Einerseits kann auf diese Art die Di- und Oligomerisierung verhindert werden, andererseits bieten sich bei diesen Verbindungen mehr Variationsmöglichkeiten an, da keine sterisch besonders anspruchsvollen Substituenten mehr benötigt werden und gleichzeitig das *lone pair* des Phosphoratoms für Koordinationsverbindungen zur Verfügung steht. Dies gelang der Gruppe um BEACHLEY, welche die monomere Verbindung  $[\text{Me}_3\text{N}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{AlPPh}_2(\text{Cr}\{\text{CO}\}_5)]$  (Abb. 1.5, links) darstellen konnte.<sup>[94]</sup> Diese Reaktion ist den Ergebnissen der Gruppe um SCHEER recht ähnlich (*vide supra*), konnte jedoch nur auf wenige andere Verbindungen angewendet werden.<sup>[95]</sup> Gezieltere Synthesen konnten von der Gruppe um SCHULZ mittels der bereits erwähnten DMAP-stabilisierten Monomere durchgeführt werden, an welche sie verschiedene Übergangsmetallcarbonylkomplexe koordinierten ohne vorher eine Ringöffnung durchführen zu müssen (Abb. 1.5, rechts).<sup>[91]</sup>



**Abbildung 1.5:** Beispiele zweier monomerer 13/15-Verbindungen mit elektronischer Stabilisierung von BEACHLEY (links) sowie SCHULZ (rechts).<sup>[91,94]</sup>

Einen anderen Ansatz wählte die Gruppe um JONES bei dem Versuch eine Ga=P-Doppelbindung, ausgehend von dem NacNac-komplexierten [(NacNac)GaP(H)Mes\*] (NacNac = *N*-Acetylacetonat), darzustellen. Die Reaktion mit der Base DBU (Diazabicycloundecen) führte jedoch nicht zu dem gewollten doppelt gebundenen Monomer sondern lediglich zu einem Substituentenaustausch am Galliumatom, was jedoch die Modifizierbarkeit solch stabilisierter monomerer Spezies verdeutlicht.<sup>[96]</sup>

Außerhalb der monomeren Verbindungen in einem 1:1-Verhältnis zwischen den Elementen der Gruppe 13 und 15 gibt es auch Verbindungen, die ein höheres Verhältnis von Pnikogen- zu Trielatomen aufweisen wie beispielsweise Ga(AsMes<sub>2</sub>)<sub>3</sub> oder In(PtBu<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.<sup>[97,98]</sup>

## 1.5 Doppelbindungen zwischen Elementen der Gruppen 13 und 15

Doppelbindungen zwischen schweren Hauptgruppenelementen stehen seit längerer Zeit im Fokus der Wissenschaft. Spätestens seit der ersten isolierten Si=Si-Doppelbindung in Form des Anfang der 1980er Jahre beschriebenen Tetramesityldisilens [Mes<sub>2</sub>SiSiMes<sub>2</sub>], mit dem die bis *dato* gültige „Doppelbindungsregel“ widerlegt wurde, steigerte sich das Interesse an solchen Verbindungen.<sup>[99,100]</sup> Diese gibt es als homoatomare dimere Verbindungen der diversen Hauptgruppenelemente wie beispielsweise als Gruppe 13-Dimetallene ({*t*Bu<sub>3</sub>Si}MM{Si*t*Bu<sub>3</sub>} mit M = Al, Ga),<sup>[101,102]</sup> als Digermene und Distanene ({Et<sub>2</sub>Ph}GeGe{PhEt<sub>2</sub>} bzw. {*t*Bu<sub>2</sub>MeSi}SnSn{SiMetBu<sub>2</sub>})<sup>[103,104]</sup> sowie als Dipnikogene ({*t*Bu<sub>3</sub>Ph}PP{Ph*t*Bu<sub>3</sub>}) und die höheren Homologen AsAs, SbSb und BiBi).<sup>[105–108]</sup> Die

meisten dieser Verbindungen weisen eine schwächer oder stärker ausgeprägte *trans-bent*-Struktur auf, primär bedingt durch relativistische Effekte, und lassen sich mittels des Carter-Goddard-Malrieu-Trinquier-Modells (CGMT) gut beschreiben.<sup>[109]</sup>

Anders sieht es bei heteroatomaren Doppelbindungen des Typs  $R_2M=ER'_2$  zwischen Elementen der Gruppe 13 und 15 aus, deren Mehrfachbindungsanteile primär auf eine Wechselwirkung des freien Elektronenpaares des Pnikogenatoms mit dem vakanten p-Orbital des Trielatoms zurückzuführen und somit nur bedingt als Summe zweier carbenähnlicher Fragmente charakterisierbar sind.<sup>[110]</sup> Diese Wechselwirkung ist vor allem bei Amidoboranen stark ausgeprägt, während sie bei den Amiden der höheren Homologen deutlich schwächer ausfällt.<sup>[111]</sup> Am stärksten ist diese Wechselwirkung wenn beide Elemente planar umgeben sind und die Überlappung beider beteiligter Orbitale maximiert ist. Als Beispiel dafür dient die Verbindung  $[(C_6F_5)_2BNMe_2]$  (Abb. 1.6) mit einer B=N-Bindungslänge von 137.6 pm (vgl. berechnete Doppelbindungslänge<sup>1</sup> = 138 pm).<sup>[113]</sup>

Unterdessen sind die  $\pi$ -Bindungsanteile dieser Orbitalwechselwirkung für die Amide der Gruppe 13-Metalle (Al, Ga, In) nur von niederer Bedeutung, da ihr Beitrag dazu maximal 10 kcal·mol<sup>-1</sup> beträgt.<sup>[114]</sup> Beispielhaft sei hier die Verbindung  $[Cl_2AlN(2-PhC_6H_4)_2]$  genannt, deren Al-N-Bindungslänge mit 181 pm deutlich über der berechneten Doppelbindungslänge (173 pm) liegt und vergleichbar ist mit elektronisch gesättigten, monomeren Aminoalanen (Al-N: 181-184 pm).<sup>[112,115,116]</sup> Gleiches gilt für die Gallium- und Indiumamide, die zudem aufgrund der größeren Ionenradien erwartungsgemäß längere M-N-Bindungen aufweisen.<sup>[114]</sup>

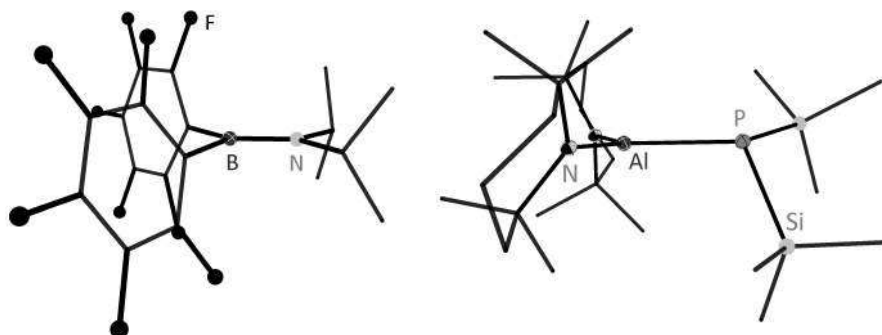
Interessant wird es bei den Verbindungen der Triele mit schwereren Pnikogenen. Hier sind vor allem die bereits erwähnten B-P-Verbindungen von besonderer Bedeutung, die von der Gruppe um PRINGLE beschrieben wurden.<sup>[84]</sup> Sie dienen als gutes Beispiel dafür, dass bei den schwereren Pnikogenatomen aufgrund höherer Inversionsbarrieren die planare Umgebung meist zugunsten einer pyramidalen Koordination aufgegeben wird. Dies erschwert die p-p-Wechselwirkung deutlich. Sterisch anspruchsvolle und elektronenziehende Substituenten an beiden beteiligten Atomen können jedoch eine planare Umgebung erzwingen und für sehr kurze B-P-Bindungen sorgen.<sup>2</sup>

Für die analogen Verbindungen auf Basis der Trielmetalle (Al, Ga, In) in Kombination mit den schweren Pnikogenatomen (P, As, Sb) gibt es deutlich weniger bekannte Verbindungen.

<sup>1</sup>Die Gruppe um PYYKKÖ hat 2009 eine Reihe kovalenter Radien für Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen veröffentlicht, deren Grundlage sowohl experimentelle als auch quantenchemisch berechnete Werte sind. Dabei wurden sowohl homo- als auch heteroatomare Systeme verwendet.<sup>[112]</sup>

<sup>2</sup>Als vergleichendes Beispiel dienen hier zwei in dem o.g. Review erwähnte Verbindungen, die den *best*- und *worst-case* darstellen. Zum einen  $(C_6F_5)_2BP(C_5H_5)_2$ , welche mit 176.2 pm und quasi planarer Umgebung die kürzeste bekannte B-P-Bindung aufweist, zum anderen (Dipp – NacNac)BPH<sub>2</sub> mit 192.3 pm und pyramidalen Anordnung.<sup>[117,118]</sup>

Im Falle von Aluminium sind unter anderem die Monomere  $[(\text{tmp})_2\text{AlEPh}_2]$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ) oder  $[(\text{tmp})_2\text{AlPR}_2]$  ( $\text{R} = \text{SiMe}_3$  oder  $\text{SnMe}_3$ , Abb. 1.6) bekannt.<sup>[88,119]</sup> Die Al-P-Bindungen dieser Phosphanide weisen mit 233.4-237.7 pm Werte auf, die deutlich über dem berechneten Wert einer Doppelbindung (215 pm nach PYYKKÖ) liegen und somit auf eine  $\sigma$ -only Bindung hinweisen.



**Abbildung 1.6:** Monomere Verbindung mit planar umgebenen Triel- und Pnikogenatomen und partieller Doppelbindung (links) sowie ein gewinkeltes Monomer mit Al-P-Bindung und reduzierter p-p-Wechselwirkung (rechts).<sup>[113,119]</sup>

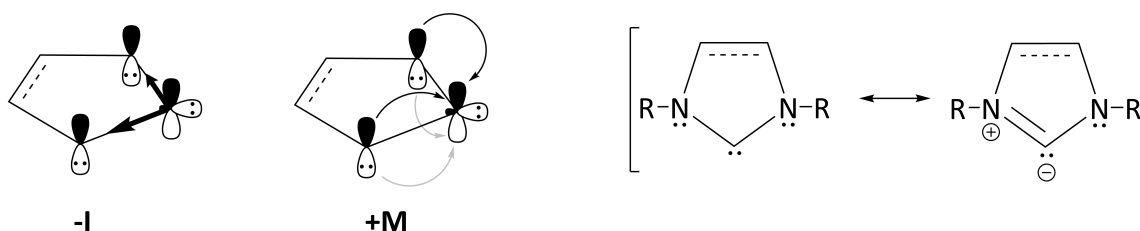
Weitere Beispiele gibt es nur noch für Gallium in Verbindung mit Phosphor oder Arsen (siehe Tabelle 1.1). Die Bindungslängen liegen analog zu den Aluminiumderivaten oberhalb dessen, was als Doppelbindung angesehen wird und weisen der Ga-E-Bindung somit nahezu ausschließlichen  $\sigma$ -Charakter zu.<sup>[112]</sup> Verbindungen der höheren Homologen Indium, Antimon oder Bismut sind zum aktuellen Zeitpunkt nicht bekannt.

**Tabelle 1.1:** Literaturbekannte monomere Ga-P-/As-Verbindungen mit Ga-E-Bindungslänge.

Verbindung	Ga-E-Bindungslänge /pm	Referenz
$[(t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}i\text{Pr}_3]$	235.3	[120]
$[t\text{BuGa}(\text{PH}(t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2))_2]$	232.5	[121]
$[t\text{Bu}_2\text{GaP}(\text{SiPh}_3)(t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)]$	229.5	[122]
$[(t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{Ga}(\text{PH}(t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2))_2]$	238.4, 239.2	[123]
$[\text{tmp}_2\text{GaPtBu}_3]$	237.5	[124]
$[\text{Mes}_2\text{GaPtBu}_3]$	232.1	[124]
$[t\text{Bu}_2\text{GaP}(\text{SiMe}_3)(\text{SiPh}_3)]$	235.8	[37]
$[t\text{Bu}_2\text{GaP}(\text{Tripp})(\text{SiPh}_3)]$	229.6	[37]
$[t\text{Bu}_2\text{GaAs}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)(\text{CPh}_3)]$	245.8	[37]
$[(\text{thf}_3\text{Li})_2\text{Ga}_2\{\text{As}(\text{Si}i\text{Pr}_3)\}_4]$	231.8	[125]
$[t\text{Bu}_2\text{GaAs}t\text{Bu}_2]$	246.6	[126]

## 1.6 N-Heterocyclische Carbene im Allgemeinen

Im Allgemeinen handelt es sich bei N-Heterocyclischen Carbenen (NHC) um neutrale, cyclische Verbindungen mit mindestens einem Stickstoffatom sowie einem Carbenkohlenstoffatom mit Elektronensextett.<sup>[127]</sup> Letzteres weist zwei Bindungen zu Nachbaratomen sowie zwei freie Elektronen auf, die sich bei NHCs meist im Singulett-Grundzustand befinden. Dies steht im Kontrast zu den meisten nicht-cyclischen Carbenen, die einen Triplett-Grundzustand aufweisen. Durch ein *push-pull*-System (Abb. 1.7, links) findet bei NHCs eine elektronische Stabilisierung statt. Hierbei reduzieren die benachbarten Stickstoffatome mit ihrer hohen Elektronegativität die  $\sigma$ -Elektronendichte des Carbenkohlenstoffatoms und somit die Nucleophilie des *lone pairs*. Gleichzeitig donieren ihre freien Elektronenpaare in das leere p-Orbital und erhöhen somit den Singulett-Triplett-Abstand, der bei NHCs gleichzeitig das HOMO-LUMO-Gap darstellt. Dies legt die Beschreibung der NHCs in Form zweier Grenzstrukturen nahe (Abb. 1.7, rechts), die einerseits gut verdeutlichen warum sie elektronenreiche, nucleophile Liganden sind, andererseits aber primär  $\sigma$ -Bindungscharakter aufweisen.<sup>[128]</sup>

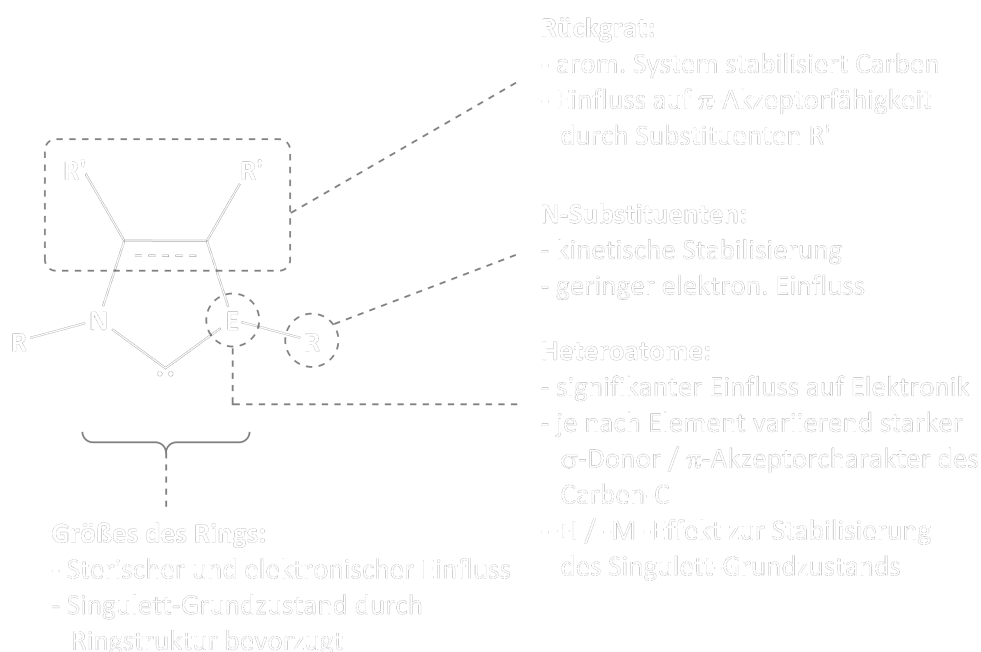


**Abbildung 1.7:** Elektronische Stabilisierung mittels eines *push-pull*-Systems (links) sowie zwei relevanten Grenzstrukturen (rechts).

Die elektronische Stabilisierung kann auf mehrere Weisen beeinflusst werden. So führt eine Änderung von einem der beiden Heteroatome zu Thiazolyliidenen (S), Oxazolyliidenen (O) oder der prominenten Klasse der Pyrrolidinyliene (C), die auch Cyclische Alkylaminocarbone (CAAC) genannt werden.<sup>[129]</sup> Zudem kann die Position des Carbenkohlenstoffatoms innerhalb des Rings variiert werden, was zu „anormalen“ NHCs (aNHC) oder *remote*-NHCs (rNHC) führt. Im ersten Fall liegt das Carbenkohlenstoffatom nicht mehr zwischen beiden Heteroatomen sondern im Rückgrat des NHCs, benachbart zu einem der N-Atome. Bei letzterem befindet sich wiederum gar kein Heteroatom in  $\alpha$ -Position zu dem Carbenkohlenstoffatom. Diese modifizierten NHCs weisen eine höhere Elektronendonorfähigkeit und gleichzeitig bessere  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit auf, was in signifikant unterschiedlichen chemischen Eigenschaften resultiert.<sup>[130]</sup> Eine Änderung der Ringgröße zu 6- oder 7-gliedrigen Cyclen führt ebenfalls zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Carben-C und damit der

Basizität des Carbens, was aus der Vergrößerung des NCN-Winkels hervorgeht.<sup>[131]</sup> Nicht zuletzt spielt auch das Rückgrat der NHCs eine wichtige Rolle. Hier kann die Anellierung mit Phenylgruppen oder größeren Derivaten zu einem erhöhten  $\pi$ -Akzeptorverhalten des Carbens führen.<sup>[132]</sup> Selbiger Effekt kann auch durch Funktionalisierung des Rückgrats mit  $\pi$ -Akzeptoren wie Cyano- oder Nitrogruppen erreicht werden.<sup>[133]</sup>

Unterdessen haben die N-gebundenen Substituenten nur einen marginalen Einfluss auf das elektronische Verhalten der NHCs,<sup>[134]</sup> aber eine vielfach größere Bedeutung für deren sterische Eigenschaften. Durch ausreichend große Seitengruppen kann eine Dimerisierung zweier Carbenfragmente zu einem Tetraaminoethylen unterbunden werden. Vor allem für gesättigte NHCs oder jene mit einem eingebundenen aromatischem System ist dies sehr wichtig, da sie meist eine deutlich höhere Dimerisierungstendenz als die ungesättigten Derivate aufweisen.<sup>[135]</sup>



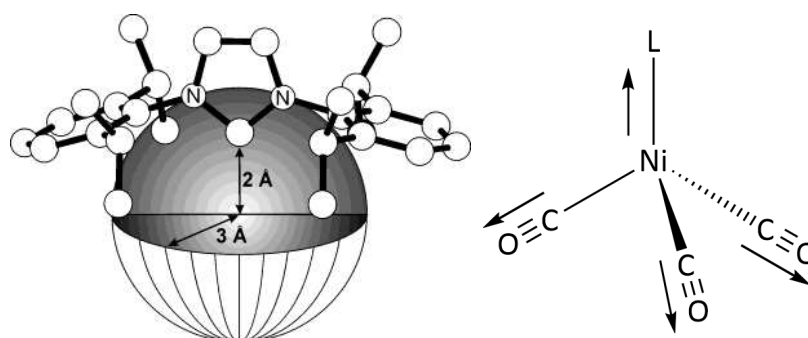
**Abbildung 1.8:** Zusammenfassung der variierbaren Parameter von N-Heterocyclischen Carbenen.

Der sterische Anspruch eines NHC-Liganden kann über das „verdeckte Volumen“ ( $\%V_{\text{bur}}$ , engl.: *buried volume*) quantifiziert und mit anderen Liganden verglichen werden. Entwickelt von NOLAN, CAVALLO und ihren Mitarbeitern, wird bei diesem Modell eine kugelförmige Sphäre um ein Metallzentrum mit einem festgelegten Radius (meist 3 Å) aufgespannt und das Volumen berechnet, welches der Ligand bei einem definierten Metall-Ligand-Abstand (meist 2 Å) davon einnimmt (Abb. 1.9).<sup>[136]</sup> Auf Basis linearer Münzmetallkomplexe untersuchten NOLAN und CLAVIER die  $\%V_{\text{bur}}$ -Werte für diverse NHCs und konnten herausarbeiten, dass im Falle eines Au(I)ClL-Komplexes (L = zu vermessender Ligand) das häufig



verwendete NHC IDipp mit 44.5% ( $d = 2 \text{ \AA}$ ) bzw. 39.0% ( $d = 2.28 \text{ \AA}$ ) verdecktem Volumen dem prominenten Liganden  $\text{PPh}_3$  (34.8% bzw. 29.9%) in Sachen sterischer Anspruch deutlich überlegen ist. Da diese Werte jedoch auf Festkörperstrukturdaten beruhen, kann das Verhalten in Lösung leicht variieren.<sup>[137]</sup>

Für die Beschreibung der elektronischen Eigenschaften der NHCs gibt es zum aktuellen Zeitpunkt mehrere Methoden. Die wohl bekannteste ist der *Tolman Electronic Parameter* (TEP).<sup>[138]</sup> Diesem liegt ein  $\text{LNi(CO)}_3$ -Komplex zugrunde, bei dem die Frequenz der  $A_1$ -Carbonyl-Mode bestimmt und verglichen wird (Abb. 1.9, rechts).



**Abbildung 1.9:** Grafische Illustration des „verdeckten Volumens“ (links) sowie schematische Darstellung des  $\text{LNi(CO)}_3$ -Komplexes für den TEP.<sup>[136]</sup>

Durch die Koordination eines Liganden L doniert dieser Elektronendichte in ein Orbital des Metallatoms, welches infolgedessen verstärkt  $\pi$ -Rückbindungen zu den Carbonylliganden eingeht. Dies stärkt die M-C-Bindung, aber schwächt im selben Zuge die C-O-Bindung und führt somit zu einer Verringerung der Wellenzahl der  $A_1$ -Mode im Vergleich zu dem Ausgangskomplex  $\text{Ni(CO)}_4$ . Je stärker die Elektronendonatorwirkung des Liganden ist, desto schwächer wird die C-O-Bindung und desto weiter wird die Bande in Richtung niedriger Wellenzahlen verschoben. Aufgrund der hohen Toxizität der Nickelspezies wurden in den letzten Jahren vermehrt andere Carbonylkomplexe (*cis*- $[\text{Ir(CO)}_2]$ ; *cis*- $[\text{RhCl(CO)}_2]$ ) verwendet, für die es zudem Umrechnungsfaktoren zu den Nickelbasierten TEP-Werten gibt.<sup>[134,139]</sup>

Neuere Methoden versuchen unterdessen die Probleme des TEP zu lösen. Eine Schwierigkeit besteht in der möglichen  $d\pi(\text{M})-\sigma^*(\text{P-C})$ -Rückbindung bei Phosphanliganden, welche die gemessenen Werte verzerren kann. Des Weiteren können sterisch sehr anspruchsvolle Liganden die elektronischen Faktoren überspielen und so ebenfalls die Messung negativ beeinflussen.<sup>[140]</sup> Die Gruppe um KREMER hat kürzlich den verbesserten LTEP (*Local mode-based Tolman Electronic Parameter*) eingeführt, der sich der lokalen C-O-Streckschwingung als Grundlage bedient, die sich entweder experimentell bestimmen oder quantenchemisch berechnen lässt. Zudem bietet diese Methode die Möglichkeit zwischen  $\sigma$ - und  $\pi$ -Effekten

des Liganden zu unterscheiden.<sup>[140]</sup>

Unterdessen hat die Gruppe um SURESH durch Berechnung und topografische Analyse des molekularen elektrostatischen Potentials (MESP) eine Methode entwickelt, mit Hilfe derer die Donorstärke von NHCs anhand deren Potentialminima  $V_{\min}$  im Bereich des freien Elektronenpaares sowie am Carbenkohlenstoff ( $V_C$ ) bestimmt und untereinander verglichen werden können, ohne dass die Koordination an ein Metallzentrum nötig ist.<sup>[141]</sup>

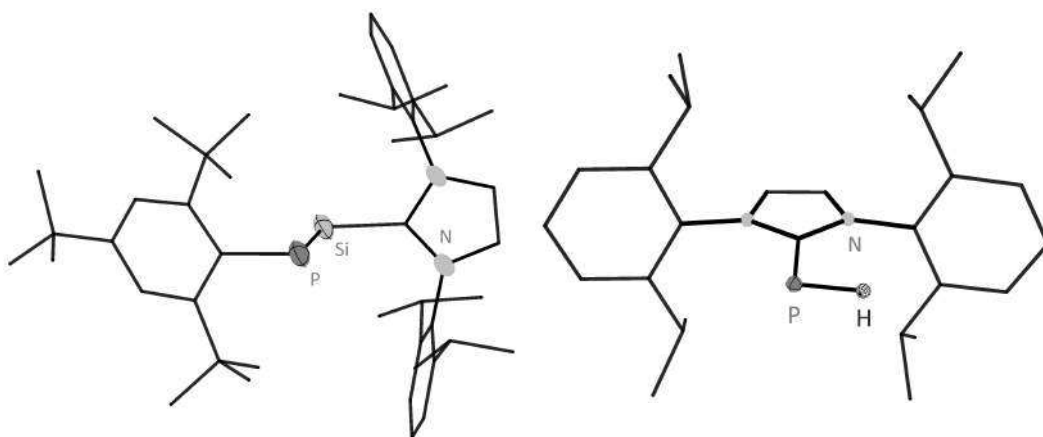
Neben der Stabilisierung von Hauptgruppenelementen, die im folgenden Kapitel näher erläutert wird, ist das Haupteinsatzgebiet der NHCs die Anwendung als Liganden in der Übergangsmetallchemie, im Besonderen in der homogenen Katalyse. Die prominentesten Beispiele sind hierbei der GRUBBS-II- sowie der GRUBBS-HOVEYDA-II-Katalysator, deren Aktivität in der Olefin-Metathese im Vergleich zu den NHC-freien Vorläufern GRUBBS-I bzw. GRUBBS-HOVEYDA-I um ein Vielfaches höher ist.<sup>[142]</sup> Weiterhin sind die Anwendungen als Liganden in der Palladium-katalysierten Kreuzkupplung sowie die Hydrierung mittels Ruthenium- und Iridiumkomplexen von Bedeutung.<sup>[143–145]</sup> Generell sind die NHC-Komplexe der späten Übergangsmetalle in vielen katalytischen Prozessen vertreten.<sup>[146]</sup> Zu diesen zählen auch zahlreiche organokatalytische Prozesse. Beispielhaft seien hier die Benzoinkondensation oder auch STETTER-Reaktion sowie Ringöffnungspolymerisationen genannt.<sup>[147,148]</sup> Auf materialchemischer Seite konnte die Gruppe um BIELAWSKI organometallische Polymere, bestehend aus über bidentate NHCs verknüpften Palladium- und Platinzentren, darstellen, während die NHC-Silberkomplexe eine medizinische Anwendung als Antikrebsmittel in diversen Fällen finden.<sup>[149,150]</sup>

## 1.7 NHC-stabilisierte Hauptgruppenelemente

In den letzten Jahren wurden vermehrt NHCs zur Stabilisierung von Elektronenmangelverbindungen der Triele sowie von niedervalenten Verbindungen, die primär Elemente der Gruppen 14 und 15 involvieren, genutzt. Die Gruppe um ROBINSON konnte dabei mit der Verbindung [(IDipp)SiSi(IDipp)] eines der ersten Beispiele präsentieren, welches neutrale Si(0) Atome mit einer formellen Si=Si-Doppelbindung aufweist.<sup>[151]</sup> Selbige konnten vorher bereits NHC-stabilisierte Diborene mit entsprechender B=B-Doppelbindung isolieren und charakterisieren.<sup>[152]</sup> In beiden Fällen waren NHCs gut geeignete Liganden, die einen einfachen Zugang zu Heteroatomdoppelbindungen ermöglichten. So konnte das Konzept auf die höheren Homologen Germanium<sup>[153]</sup> und Zinn,<sup>[154]</sup> sowie auf Phosphor<sup>[155]</sup> und Arsen<sup>[156]</sup> übertragen werden. Auch heteroatomare Verbindungen wie Silagermenylidene  $[(\text{NHC})\text{GeSiR}_2]$ <sup>[157]</sup> oder Phosphasilenyldiene als gemischte Gruppe 14/15-Verbindung  $[(\text{IDipp})\text{Si}=\text{PMes}^*]$ , Abb. 1.10<sup>[158]</sup> sind auf diesem Wege zugänglich. Die NHCs dienen in

all diesen Komplexen als Lewis-Basen, die elektronische und koordinative Absättigung mit hohem sterischen Anspruch kombinieren.

Die Vorläufer dieser diatomaren Verbindungen mit Doppelbindungscharakter sind meist sehr reaktive Moleküle wie  $[(\text{NHC})\text{SiX}_2]$  (mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )<sup>[159–161]</sup> oder  $[(\text{NHC})\text{GeCl}_2]$ ,<sup>[157]</sup> zu deren Stabilisierung die *N*-Heterocyclischen Carbene aufgrund der bereits erwähnten Eigenschaften hervorragend geeignet sind. Des Weiteren lassen sich Phosphinidene ( $[(\text{NHC})=\text{PR}]$ ; Abb. 1.10) und Arsinidene ( $[(\text{NHC})=\text{AsR}]$ ) als PR- bzw. AsR-Überträgerreagenzien durch die Stabilisierung mittels NHCs erfolgreich darstellen und lagern.<sup>[162,163]</sup>

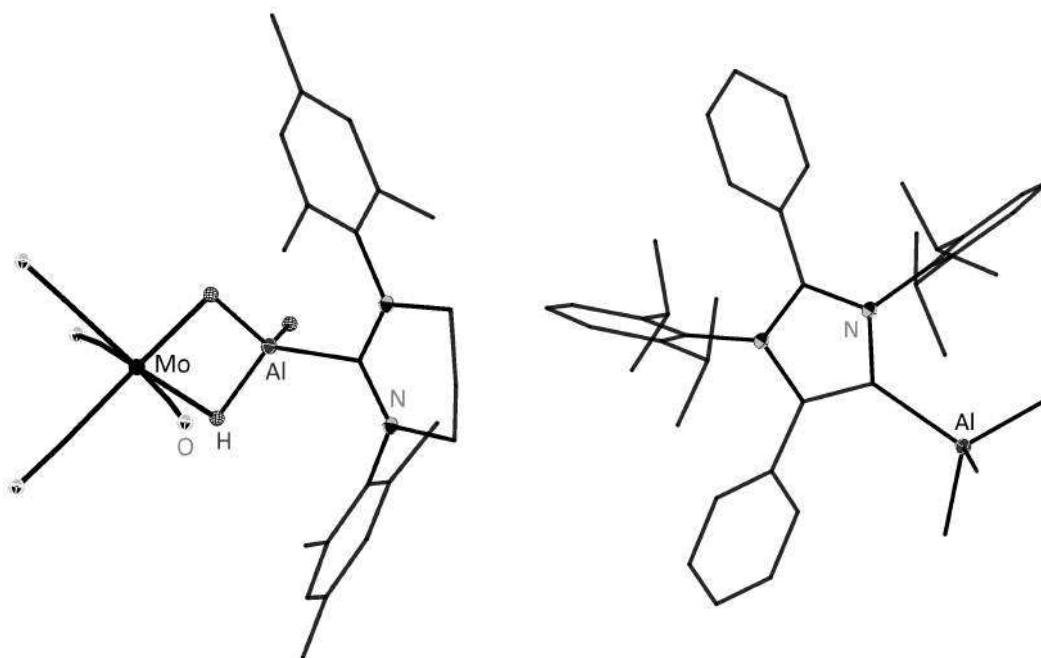


**Abbildung 1.10:** Beispiel einer NHC-stabilisierten 14/15-Doppelbindung (links) sowie eines NHC-Phosphinidens (rechts).<sup>[158,162]</sup>

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Anwendung von *N*-Heterocyclischen Carbenen als Aktivator für kleine Moleküle oder p-Block-Käfigverbindungen. Zu ersterem zählt unter anderem die Reaktion eines Diamidocarbens mit CO bzw.  $\text{NH}_3$ , woraus das Diamidoketen bzw. durch Spaltung von Ammoniak das Diamidoamin entsteht.<sup>[164]</sup> Cyclische Alkylaminocarbone (CAAC) können derweil sogar unter milden Bedingungen Wasserstoff spalten.<sup>[165]</sup> Das prominenteste Beispiel für die Aktivierung eines Käfigmoleküls durch Carbene stellt die Reaktion eines CAACs mit weißem Phosphor dar, die 2007 von der Gruppe um BERTRAND durchgeführt wurde und als Produkt eine viergliedrige  $\text{P}_4$ -Kette zwischen zwei CAACs ergibt.<sup>[166]</sup> Selbige  $\text{P}_4$ -Kette konnte auch durch die Umsetzung von weißem Phosphor mit zwei Äquivalenten NHC erhalten werden, wobei hier aufgrund geringerer Donorstärke die Aggregation zu einem  $\text{P}_{12}$ -Cluster mit zwei endständigen Carbenliganden stattfindet.<sup>[167]</sup> Prädestiniert sind NHCs als starke  $\sigma$ -Donoren für die elektronische Absättigung und Stabilisierung von Lewis-aciden Gruppe 13-Metallen. Ähnlich zu den niedervalenten diatomaren Verbindungen der höheren Gruppen (*vide supra*) ist die Darstellung von Ga(I)- und In(I)-Komplexen mit NHC-Liganden ebenfalls möglich, wie von KROSSING an den Ver-

bindungen  $[M(\text{IDipp})_2]^+[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$  ( $M = \text{Ga}, \text{In}$ ) gezeigt werden konnte.<sup>[168]</sup> Auch di-atomare Verbindungen des Typs  $[(\text{NHC})\text{R}_2\text{MMR}_2(\text{NHC})]$  mit der formellen Oxidationsstufe +II sind mittlerweile für Aluminium, Gallium und Indium bekannt.<sup>[169,170]</sup>

Den Großteil machen jedoch die Verbindungen mit Metallen der Oxidationsstufe +III aus, bei denen die *N*-Heterocyclischen Carbene als Lewis-Base wirken und elektronisch sowie koordinativ absättigen. Die Komplexe der Metallhydride und -halogenide sowie deren gemischte Varianten des Typs  $[(\text{NHC})\text{MH}_n\text{X}_m]$  sind seit dem ersten Addukt  $[(\text{IMes})\text{AlH}_3]$  von ARDUENGO et al. zu Beginn der 1990er Jahre weitreichend untersucht worden.<sup>[171]</sup> Sie zeichnen sich allesamt durch eine signifikant bessere thermische und chemische Stabilität als ihre donorfreien oder nur schwach koordinierten Derivate aus.<sup>[172]</sup> Dabei weisen sie meist das gleiche Strukturmotiv auf: eine verzerrt tetraedrische Umgebung um das Metallatom. Diese nähert sich der idealen tetraedrischen Umgebung umso weiter an, je stärker die Donorwirkung des Carbens ist. Die Hydridkomplexe bieten derweil die Möglichkeit über die Wasserstoffatome verbrückend an Übergangsmetallcarbonyle wie  $[\text{Mo}(\text{CO})_4]$  zu binden, womit sie einen chemisch robusten und sterisch anspruchsvollen Liganden darstellen (Abb. 1.11).<sup>[173]</sup> Unterdessen sind die  $[(\text{NHC})\text{InBr}_3]$ -Komplexe thermisch und kinetisch stabile Vorstufen zu den katalytisch aktiven monokationischen  $[(\text{NHC})\text{InBr}_2]^+$ -Spezies, einer stark Lewis- $\pi$ -aciden Verbindung für den Einsatz in katalytischen Hydrierungen.<sup>[174]</sup>



**Abbildung 1.11:** Beispiel eines  $(\text{NHC})\text{AlH}_3\text{-M}(\text{CO})_4$ -Komplexes (links), sowie einer abnormalen  $(\text{NHC})\text{AlMe}_3$ -Verbindung (rechts).<sup>[173,175]</sup>

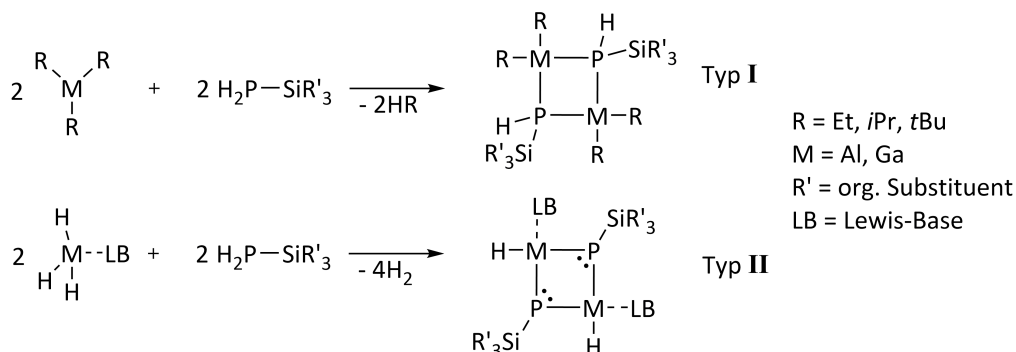
In deutlich geringerem Ausmaß wurden die NHC-stabilisierten Triorganylverbindungen der Gruppe 13-Metalle des Typs  $[(\text{NHC})\text{MR}_3]$  untersucht. Hier stehen vor allem diejenigen Addukte mit kleinen Substituenten am Metallatom im Vordergrund. Ein Grund dafür ist die zunehmende Instabilität dieser Addukte wenn die Größe des NHCs steigt, wie die Gruppe um GARCÍA kürzlich an einer Reihe von NHC-stabilisierten Trimethylaluminiumverbindungen zeigen konnten.<sup>[176]</sup> Diese erhöhte Reaktivität kann für weitere Reaktionen genutzt werden. So gelang es der Gruppe um DAGORNE aus dem sterisch anspruchsvollen Addukt  $[(\text{tBu})_2\text{AlMe}_3]$  die anormale, über das Rückgrat gebundene,  $[(\text{NHC})\text{AlMe}_3]$ -Spezies zu isolieren.<sup>[177]</sup> MANDAL und Mitarbeiter nutzten solche anormalen  $\text{AlMe}_3$ -Verbindungen (Abb. 1.11) für die homogene Katalyse von Ringöffnungspolymerisationen.<sup>[175]</sup>



## 2 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung und Charakterisierung neuartiger cyclischer Triel-Phosphorverbindungen des Typs  $[\text{R}_2\text{MPHSiR}'_3]_2$  bzw.  $[(\text{LB})\text{HMPSiR}'_3]_2$  (für  $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$  und  $\text{LB} = \text{Lewis-Base}$ ) sowie anschließende Untersuchungen bezüglich ihres Reaktionsverhaltens gegenüber *N*-Heterocyclischen Carbenen als starke Lewis-Basen. Des Weiteren sollen erste Erkenntnisse zur Generierung einer  $\text{M}=\text{P}$ -Doppelbindung, ausgehend von diesen NHC-komplexierten Verbindungen, gewonnen werden. Die Herangehensweise an diese Aufgabe gliedert die Zielsetzung in drei aufeinander aufbauende Teilgebiete:

1. Zu Beginn sollen **cyclische 13/15-Verbindungen** der oben genannten Zusammensetzungen, ausgehend von primären Silylphosphanen ( $\text{H}_2\text{PSiR}'_3$ ), dargestellt werden. Hierbei soll über die phosphorgebundenen Wasserstoffatome eine spätere Funktionalisierung gewährleistet werden. Zudem sind sterisch anspruchsvolle Substituenten  $\text{R}$  von hoher Relevanz um Dimerisierungsreaktionen zu Heterocubanstrukturen zu unterbinden. Auf Seiten der Metalle sollen bevorzugt die Organyl- und Hydridverbindungen des Aluminiums und Galliums zur Anwendung kommen, sodass die Synthese der Zielverbindungen durch Alkan- bzw. Wasserstoffeliminierung erfolgen kann. Im Falle der meist instabilen Hydridverbindungen werden deren Lewis-Base-stabilisierte Derivate verwendet. Die auf diesen Wegen zugänglichen Typen an cyclischen Verbindungen und deren Synthesewege sind in Schema 2.1 dargestellt



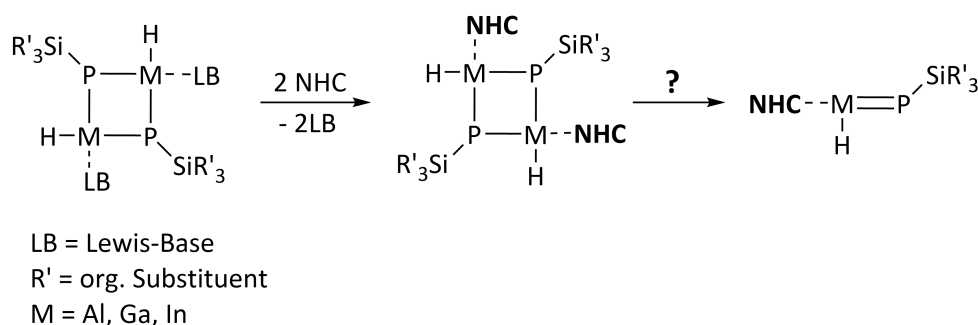
**Schema 2.1:** Schematische Darstellung der geplanten Synthese viergliedriger Cyclen.

Dabei ist von essentieller Bedeutung, inwiefern die Wahl des Metallpräkursors die Struktur der erhalten viergliedrigen Cyclen beeinflusst. Die erhaltenen Produkte sollen sowohl strukturell als auch spektroskopisch untersucht und die so gewonnenen Erkenntnisse miteinander verglichen werden. Dabei steht unter anderem die Suche nach geeigneten Ausgangsverbindungen für die Ringspaltung mittels *N*-Heterocyclischer Carbene im Fokus. Des Weiteren sollen die Grenzen des Konzepts erprobt werden, indem sowohl sterisch höchst anspruchsvolle Metallvorläufer als auch die Verbindungen der schweren gruppenhomologen Elemente eingesetzt werden.

Bei all dem ist die Optimierung der synthetischen Bedingungen notwendig um einen vollständigen Umsatz der metallorganischen Präkursoren zu gewährleisten. Dies soll sowohl die Oligomerisierung der Cyclen als auch Nebenreaktionen mit *N*-Heterocyclischen Carbenen in den Folgeumsetzungen vermeiden.

2. Im Anschluss stehen die Untersuchungen der **Reaktivität dieser cyclischen Verbindungen gegenüber *N*-Heterocyclischen Carbenen** (NHC) im Fokus. Hierbei ist herauszuarbeiten, unter welchen Bedingungen eine Ligandensubstitution stattfindet und wann es, analog zu den von SCHULZ et al. untersuchten Verbindungen (*vide supra*), zu einer Ringöffnung kommt.

- Im Falle einer Ligandensubstitution (siehe Schema 2.2) ist die Abhängigkeit der strukturellen und elektronischen Parameter dieser modifizierten Cyclen von dem eingesetzten NHC zu untersuchen. Gleichzeitig soll herausgearbeitet werden, durch welche Bedingungen eine sterisch induzierte Monomerisierung erfolgen kann.

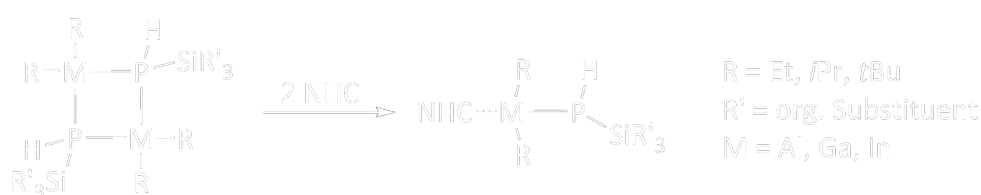


**Schema 2.2:** Schematische Darstellung der Ligandensubstitution durch NHCs.

- Im Falle der durch NHCs spaltbaren viergliedrigen Cyclen (siehe Schema 2.3) ist die Kenntnis des maximalen sterischen Anspruchs dieser Verbindungen, bis

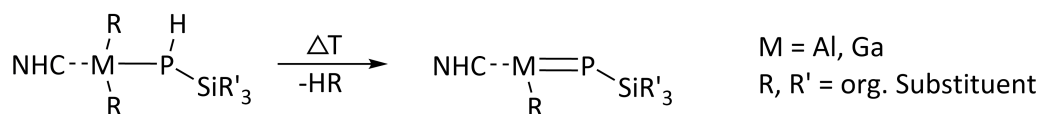


zu dem eine solche Ringspaltung noch möglich ist, von Interesse. Für die, auf diesem Wege erhaltenen, NHC-stabilisierten monomeren Verbindungen sollen Gemeinsamkeiten, Besonderheiten und Trends für unterschiedliche NHCs und variierende Substituenten herausgearbeitet werden. Des Weiteren ist zu untersuchen, ob monomere Verbindungen der schweren Gruppenhomologen Indium und Arsen auf diesem Synthesepfad ebenfalls zugänglich sind. Mit diesen Erkenntnissen und der vollständigen strukturellen sowie spektroskopischen Untersuchung der monomeren Verbindungen sollen geeignete Addukte für die Ausbildung der gewünschten M=P-Doppelbindung ausgemacht werden.



**Schema 2.3:** Schematische Darstellung der Spaltung viergliedriger Ringe durch NHCs.

3. Zuletzt soll das **Verhalten dieser ausgewählten monomeren Addukte bei erhöhten Temperaturen** untersucht werden, um Erkenntnisse über die Möglichkeit einer thermisch induzierten, intramolekularen Alkan- bzw. Wasserstoffeliminierung mit simultaner Generierung einer M=P-Doppelbindung zu erlangen (siehe Schema 2.4). Dies soll sowohl auf Basis von temperaturabhängigen NMR-Untersuchungen als auch mittels thermogravimetrischer Analysen durchgeführt werden. Letztere sollen zudem einen Einblick in die Stabilität der monomeren Edukte als auch der potentiell möglichen Doppelbindungsstruktur geben.



**Schema 2.4:** Schematische Reaktionspfad der Generierung einer M=P-Doppelbindung.



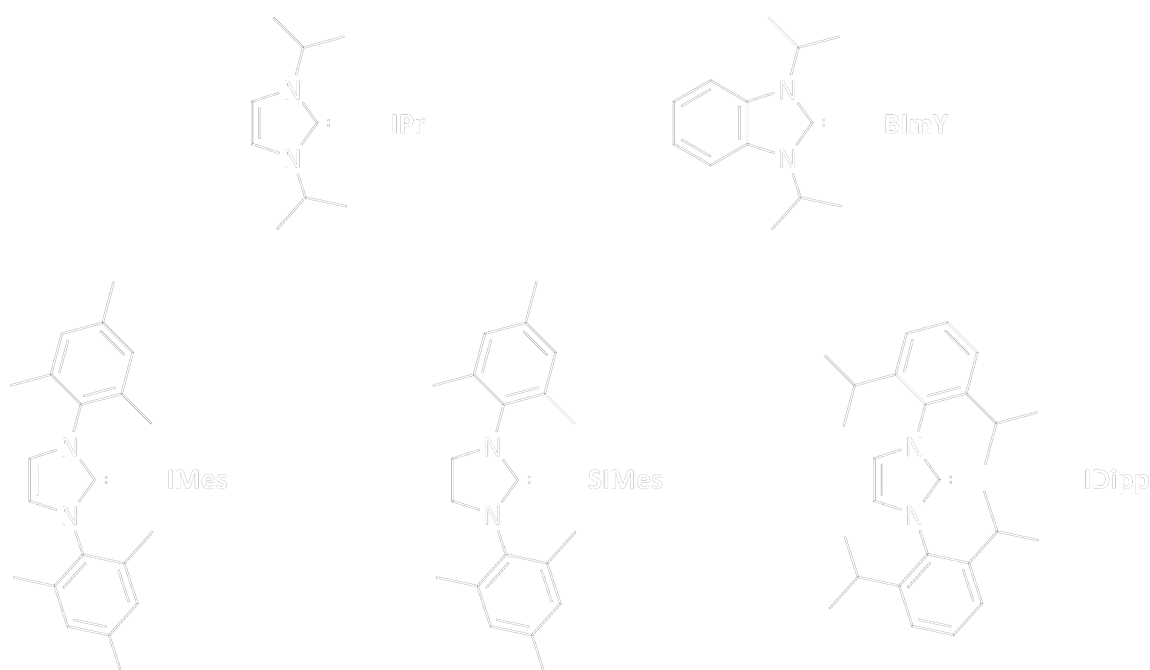
### 3 Ergebnisse und Diskussion

Ausgehend von der Zielsetzung unterteilt sich die folgende Ergebnisdiskussion in drei aufeinander aufbauende Themengebiete:

1. Synthese und Charakterisierung cyclischer 13/15-Verbindungen der Zusammensetzungen  $[R_2MPHSiR'_3]_2$  bzw.  $[(LB)HMPSiR'_3]_2$  ( $M = Al, Ga$ ) mit intramolekularer Lewis-Säure/Base-Wechselwirkung (Kapitel 3.1) bzw. mit exocyclischer Koordination durch schwache Lewis-Basen (LB) (Kapitel 3.2)
2. Untersuchungen zu dem Reaktionsverhalten dieser cyclischen Verbindungen gegenüber *N*-Heterocyclischen Carbenen sowie die Charakterisierung der daraus erhaltenen Verbindungen (Teile von Kapitel 3.2 sowie Kapitel 3.3)
3. Untersuchungen des thermischen Verhaltens der monomeren Verbindungen und Identifizierung der Reaktionsprodukte (Kapitel 3.4)

Die in der Diskussion verwendeten Schemata wurden mit ChemBioDraw 14.0,<sup>[178]</sup> die Abbildungen der Kristallstrukturen mit Diamond 4.0<sup>[179]</sup> und die Verbildlichungen der Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen mit TmoleX 4.0.1<sup>[180]</sup> dargestellt. Die Reaktionsgleichungen dienen nur zur Veranschaulichung und entsprechen nicht in allen Fällen der korrekten Stöchiometrie. Für die Darstellung der Molekülstrukturen wurde zugunsten besserer Übersichtlichkeit eine Mischung aus Ellipsoiddarstellung für Heteroatome (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) sowie *Sticks & Wires* für organische Substituenten gewählt. Die kohlenstoffgebundenen Wasserstoffatome wurden im Regelfall ausgeblendet. Bei Verbindungen mit mehreren Isomeren wird die Struktur des kristallin erhaltenen und kristallographisch charakterisierten Isomers beschrieben. Falls nicht gegenläufig erwähnt erfolgte die Messung der Kristallstrukturen bei einer Temperatur von 100 K.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die verwendeten und in Verbindungen beschriebenen *N*-Heterocyclischen Carbene abgekürzt. In Schema 3.1 ist eine Übersicht dieser NHCs zu finden.



**Schema 3.1:** Übersicht aller verwendeten NHCs inklusive der entsprechenden Abkürzungen.

## 3.1 Cyclische 13/15-Verbindungen mit endocyclischer Stabilisierung - Typ I

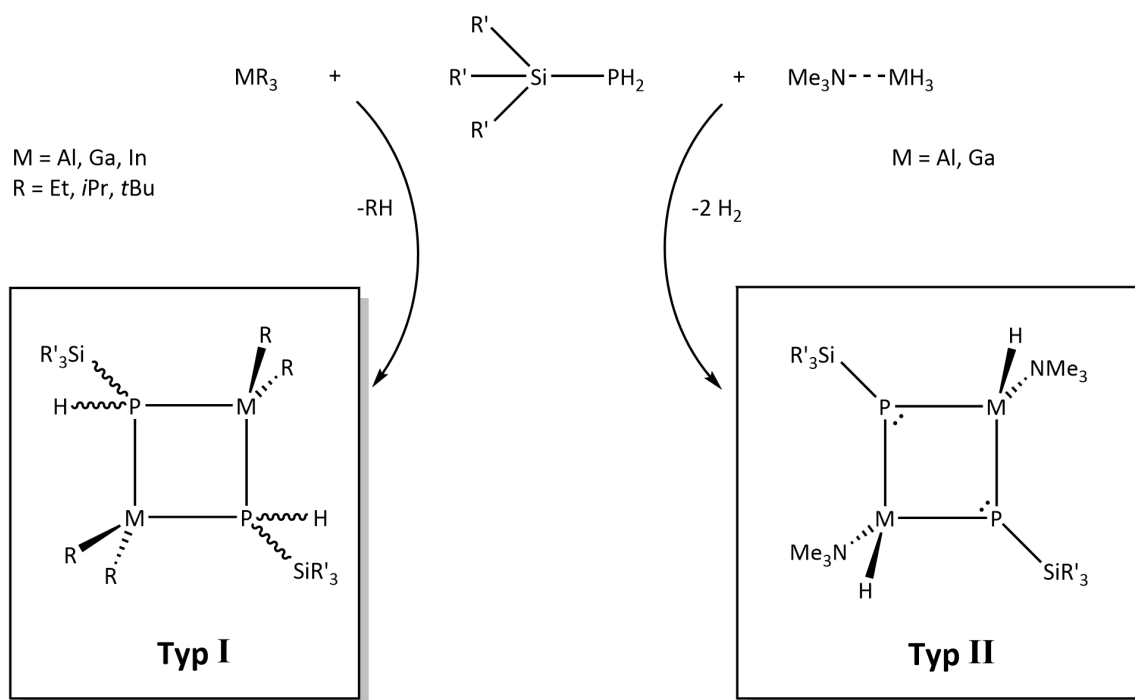
### 3.1.1 Theoretischer Hintergrund

Als Vorläufer der monomeren Zielverbindungen wurden mehrere Heterocyclen auf Basis von Silylphosphanen und Metallorganen/-hydriden dargestellt. Hierbei differenziert das erhaltene Ringmotiv abhängig von der Wahl der eingesetzten Trielverbindung (Schema 3.2). Während es im Falle der Triorganylverbindungen zu einer viergliedrigen, cyclischen Verbindung mit intramolekularer Lewis-Säure/Base-Wechselwirkung kommt (Typ I), so bildet sich bei der Umsetzung von  $\text{NMe}_3$ -stabilisierten Metallhydriden eine cyclische Verbindung mit einem freien Elektronenpaar am Phosphoratom (Typ II).

In beiden Fällen haben sich primäre Silylphosphate als geeignete Phosphorquelle etabliert. Bedingt durch den hohen sterischen Anspruch, der durch die drei organischen Substituenten am Siliciumatom möglich ist wird hierdurch sowohl das Edukt als auch die Zielverbindungen stabilisiert. Die negative Hyperkonjugation zwischen den  $\sigma_{\text{SiC}}^*$ -Akzeptororbitalen und den freien Elektronenpaaren  $n_p$  des deprotonierten, anionischen Phosphanids ist von entscheidender Rolle, da die Acidität der phosphorgebundenen Wasserstoffatome durch

diese Stabilisierung des Anions signifikant erhöht und somit die Alkan- bzw. Wasserstoffabspaltung begünstigt wird.

Im ersten Teil dieses Abschnitts werden die unter Typ I zusammengefassten Ringsysteme erläutert, die auch - wie im späteren Verlauf noch erörtert wird - als erfolgreiche Präkursoren für monomere Verbindungen verwendet werden können.



**Schema 3.2:** Typen an Heterocyclen, die durch die äquimolare Reaktion von Silylphosphanen mit Metallorganen / -hydriden der Gruppe 13 entstehen können.

### 3.1.2 Synthese und Charakterisierung von $[iPr_2GaP(H)Si^tBuPh_2]_2$ (1)

Die Reaktion des primären Silylphosphans  $H_2PSi^tBuPh_2$  mit dem Metallorganyl  $GaiPr_3$  bei 60 °C führt unter Abspaltung von *n*-Propan zu dem viergliedrigen Cyclus  $[iPr_2GaP(H)Si^tBuPh_2]_2$ . Bei -30 °C kann Verbindung **1** nach mehreren Tagen in Form farbloser Blöcke erhalten werden. Die in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle (FE/EZ) kristallisierende Verbindung weist einen planaren Cyclus mit *trans*-ständigen Wasserstoffsubstituenten auf (Abb. 3.1). Dass **1** in Form eines intramolekular stabilisierten viergliedrigen Cyclus nach Typ I vorliegt, ist einerseits durch den geringen sterischen Anspruch direkt am Phosphoratom begründet, wodurch das Elektronenpaar für weitere Koordination zur Verfügung steht. Andererseits fehlt auch die elektronische

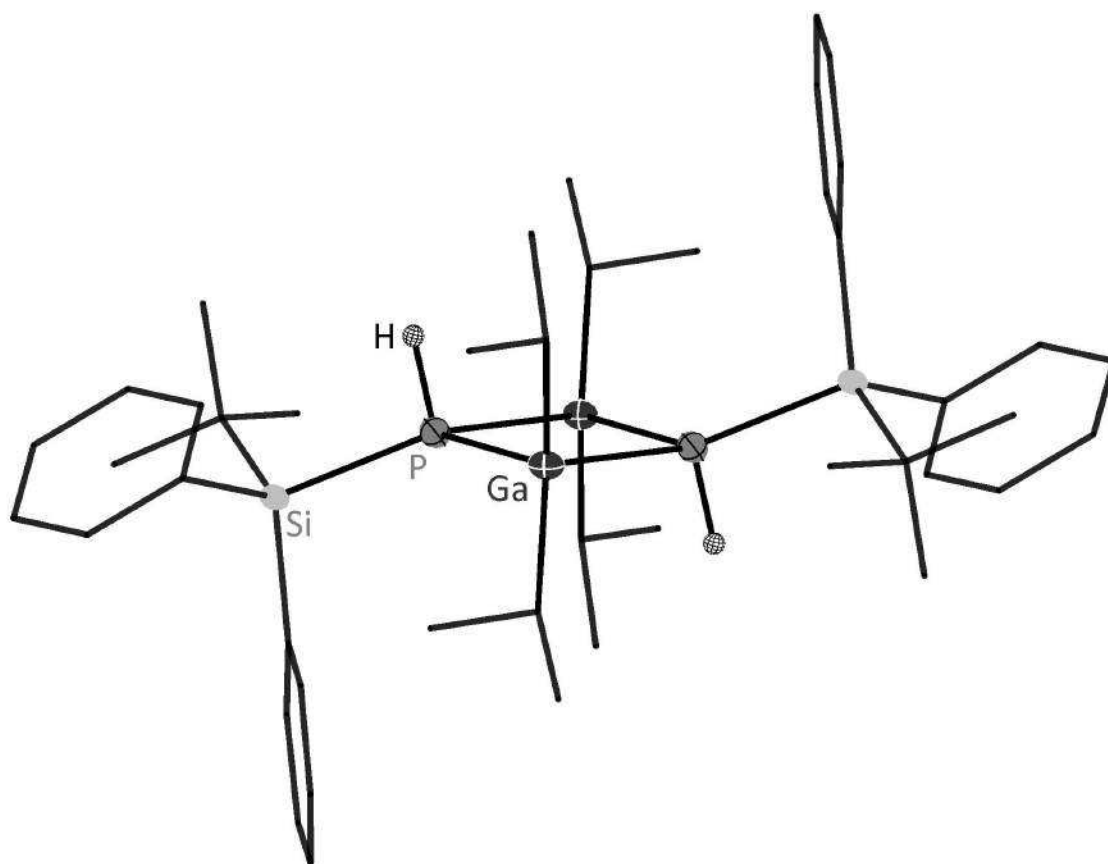


Abbildung 3.1: Molekülstruktur von **1** im Kristall.

**Tabelle 3.1:** Ausgewählte Atomabstände, Bindungslängen und -winkel von Verbindung **1**.

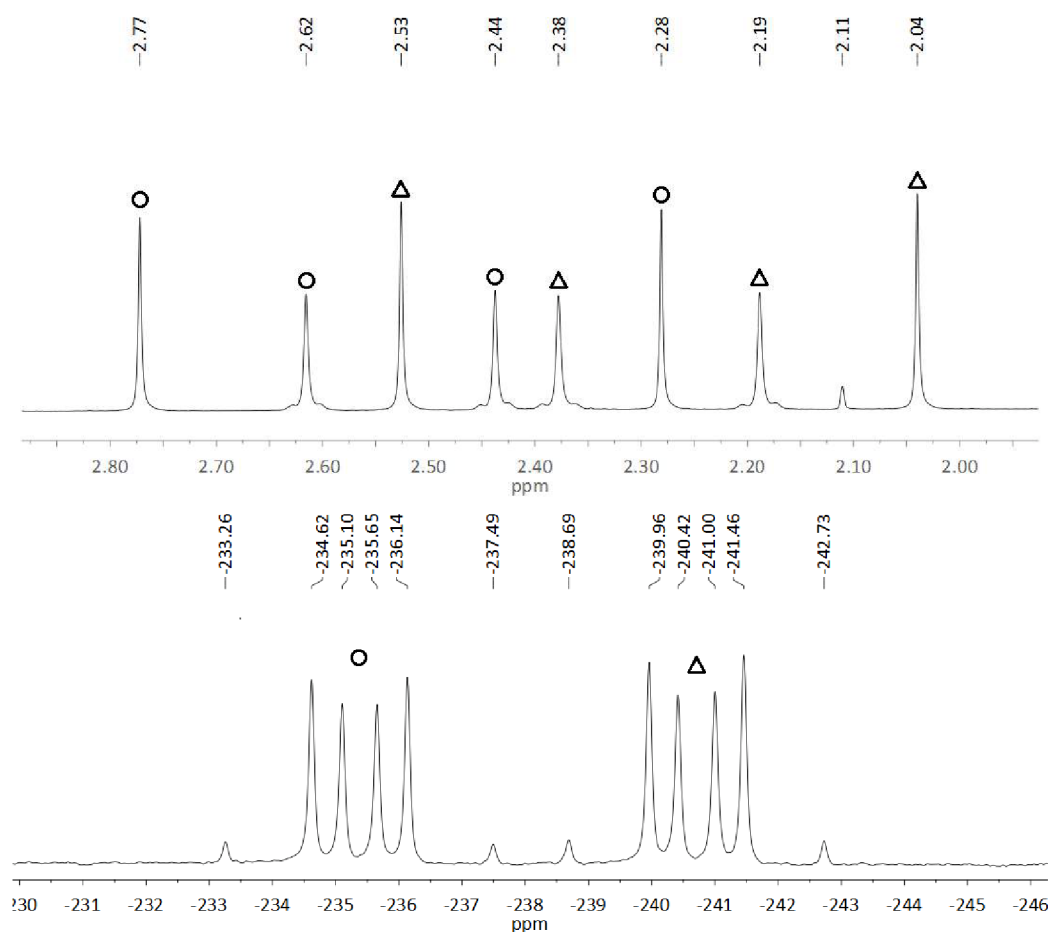
Atomabstände und Bindungslängen /pm		Bindungswinkel /°	
P-Ga	244.97(7)-246.98(7)	P-Ga-P	83.62(2)
P-H	126.6(4)	Ga-P-Ga	96.38(0)
P-Si	225.71(9)	Si-P-Ga	122.45(3)-131.24(3)
P...P	327.97(1)		
Ga...Ga	366.69(4)		

Absättigung des Elektronenmangels am Galliumatom. Monomere Verbindungen, ähnlich zu denen der Gruppe um SCHEER, bleiben bei dieser Wahl der Edukte verwehrt.<sup>[86]</sup> Entsprechend der *trans*-Orientierung der phosphorgebundenen Wasserstoffatome sind auch die SiR<sub>3</sub>-Gruppen auf diese Art angeordnet. Die Auslenkung aus der P<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>-Ebene fällt für die SiR<sub>3</sub>-Gruppen erwartungsgemäß geringer aus als für die Wasserstoffatome. Dies macht sich bei dem direkten Vergleich der Winkel zwischen dem jeweiligen Substituent und der Vierringebene bemerkbar (Si-P-P: 153.8°; H-P-P: 104.2°). Verbindungen mit symmetrischer Substitution der Phosphoratome wie [Cl<sub>2</sub>GaP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>[55]</sup> von WELLS et al. sind der ideal tetraedrischen Koordination deutlich näher. Die Phosphor-Gallium-Bindungslängen weisen mit 245.0-247.0 pm typische Werte auf, wie sie auch in ähnlichen Verbindungen vorkommen, in denen die freien Elektronenpaare der Phosphoratome ebenfalls am Bindungsgeschehen beteiligt ist. Als Vergleich dienen hier die beiden cyclischen Verbindungen [tBu<sub>2</sub>GaP(H)tBu]<sub>2</sub> (245.9 pm) und [tBu<sub>2</sub>GaP(H)Si<sup>i</sup>tBu<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (244.7-246.2 pm), die am Galliumatom organisch substituiert sind.<sup>[181,182]</sup> Im Falle des bereits erwähnten Chlorsubstituierten Analogons [Cl<sub>2</sub>GaP(H)Si<sup>i</sup>tBu<sub>3</sub>]<sub>2</sub> fällt die Bindung aufgrund der höheren Elektronegativität der Halogenatome mit 237.8-238.0 pm erwartungsgemäß kürzer aus.<sup>[55]</sup> Im Gegensatz zu der verzerrt tetraedrischen Umgebung der Phosphoratome sind die Galliumatome nur durch den ringinternen P-Ga-P-Winkel von 83.6° beschränkt, während die beiden *iso*-Propylsubstituenten sich nahe den idealen 109.5° befinden (C-Ga-C: 109.4°). Auch die Abstände zu den Kohlenstoffatomen der Bindungspartner liegen mit Ga-C = 199.3-199.9 pm im Bereich der literaturbekannten Werte.<sup>[66,181-183]</sup> Für die P-H-Bindung mit einer Länge von 126.6 pm zeigt sich im IR-Spektrum erwartungsgemäß eine Bande bei 2266 cm<sup>-1</sup>. Beide Werte liegen in dem Bereich analoger, literaturbekannter Verbindungen.<sup>1</sup> Die chemische Verschiebung der phosphorgebundenen Protonen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beträgt 2.28 ppm bzw. 2.53 ppm für die *cis* respektive *trans* Spezies. Die Zuordnung der Protonen zu den entsprechenden Phosphoratomen erfolgte über <sup>1</sup>H -<sup>31</sup>P-HSQC-NMR-Spektroskopie. Für die Phosphoratome konnte bereits durch WESTERHAUSEN et al. für die sehr ähnliche Verbindung [Me<sub>2</sub>GaP(H)Si<sup>i</sup>tBu<sub>3</sub>]<sub>2</sub> eine Zuordnung der beiden Isomere zu den beobachteten <sup>31</sup>P-NMR-Signalen getroffen werden.<sup>[182]</sup> Diese Zuordnung stimmt sehr gut mit den Beobachtungen im Rahmen dieser Arbeit überein und konnte durch quantenchemische Berechnungen bekräftigt werden.<sup>2</sup> Sie bilden nach der POPLE-Nomenklatur jeweils den AA'-Teil eines

<sup>1</sup>Cyclische Silylphosphan-Triel-Verbindungen, die eine P-H-Bindung aufweisen, sind in der Literatur kaum bekannt. Beispiele sind die Polycyclen von VON HÄNISCH et al. mit 133.6 pm, 129.5-132.0 pm sowie 126.7-127.6 pm ( $\nu = 2300\text{-}2324\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[59,184]</sup> oder die von der Gruppe um WESTERHAUSEN beschriebene Verbindung [Cl<sub>2</sub>GaP(H)Si<sup>i</sup>tBu<sub>3</sub>]<sub>2</sub> mit 137 pm ( $\nu = 2328\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[185]</sup>

<sup>2</sup>Die Zuordnung erfolgte durch Berechnung und Vergleich der Abschirmparameter beider Isomere für die Verbindungen **1**, **2** sowie [Et<sub>2</sub>InP(H)Si<sup>i</sup>tBuPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub> mit der GIAO-Methode auf dem BP86/def2-TZVPP-Niveau mit dem TURBOMOLE 6.6 Programmpaket.<sup>[6,9,186]</sup>

hier vorzufindenden Spektrums höherer Ordnung (AA'XX').<sup>[187]</sup> Für ein solches Spinsystem, dass aus der Kopplung der chemisch identischen (isochronen) aber magnetisch unterschiedlichen (anisogamen) Protonen zu den  $^{31}\text{P}$ -Kernen resultiert, werden für den AA'-Teil zehn Linien im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erwartet. Der in 3.2 dargestellte Ausschnitt zeigt die beiden überlagerten Signalgruppen der *cis* und *trans* Verbindungen. Der entsprechende XX'-



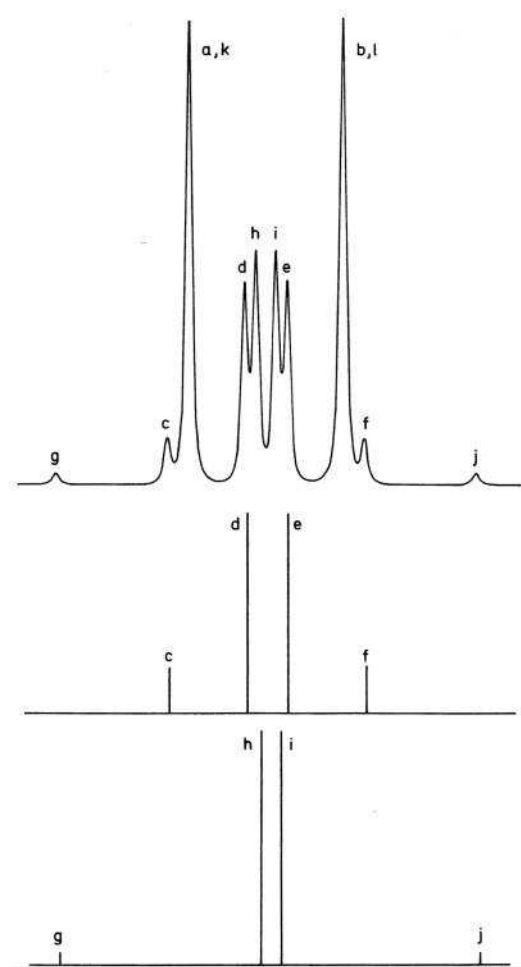
**Abbildung 3.2:** Ausschnitt des AA'-Teils im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der *cis* ○ und *trans* △ Spezies von **1** (oben) sowie die entsprechenden Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum.

Teil beider Isomere kann im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei -235 ppm (*cis*) und -240 ppm (*trans*) ausgemacht werden (Abbildung 3.2). Dieser Verschiebungsbereich ist typisch für cyclische 13/15-Silylphosphane mit ähnlicher chemischer Umgebung.<sup>3</sup>

<sup>3</sup>Während es zwischen den cyclischen 13/15-Verbindungen des Typs  $[\text{R}_2\text{MER}'_2]_2$ , die eine Bindung des Phosphor-lone pairs an das Metallatom aufweisen, nur geringe Unterschiede in der chemischen Verschiebung der Phosphoratome gibt, so ist der Unterschied zu jenen Verbindungen ohne diese Lewis Säure-Base-Wechselwirkung groß. Dieser Effekt ist auf die erhöhte Elektronendichte in Kernnähe und die damit verbundene bessere Abschirmung letzterer Derivate zurückzuführen. Auf beide Systeme wird in einem späteren Kapitel noch genauer eingegangen.



Ein AA'XX' Spinsystem dieser Art wird durch die chemischen Verschiebungen der beiden koppelnden Paare ( $\mu_A, \mu_X$ ) sowie, bedingt durch dessen Symmetrie, durch vier Kopplungskonstanten ( $J_{AA'}, J_{XX'}, J_{AX}, J_{AX'}$ ) beschrieben. Beide Teile bestehen aus zehn symmetrisch angeordneten Linien, von denen die Hälfte der Intensität auf das N-Dublett (a,k+b,l) abfällt (3.3). Aus den verbleibenden 8 Linien lassen sich zwei AB-Quartett-Subspektren bilden (c,d,e,f und g,h,i,j). Die Berechnung der Kopplungskonstanten erfolgt anhand der Bestimmungsgleichungen (3.1) und (3.2).<sup>[188,189]</sup>



$$\begin{aligned} N &= a - b = k - l \\ M &= c - d = e - f \\ K &= g - h = i - j \\ L &= \sqrt{(h - i)(g - j)} \\ &= \sqrt{(c - f)(d - e)} \end{aligned} \quad (3.1)$$

$$\begin{aligned} \mu_A &= \frac{1}{2}(a + b) \\ &= \frac{1}{2}(k + l) \\ J_{AA'} &= \frac{1}{2}(K - M) \\ J_{AX} &= \frac{1}{2}(N + L) \\ J_{XX'} &= \frac{1}{2}(K + M) \\ J_{AX'} &= \frac{1}{2}(N - L) \end{aligned} \quad (3.2)$$

**Abbildung 3.3:** Halbspektrum eines AA'XX'-Spinsystems (links oben) sowie dessen idealisierte AB-Quartett-Subspektren (links mitte und unten). Bestimmungsgleichungen zur Berechnung der Kopplungskonstanten (rechte Seite).<sup>[188]</sup>

Für das hier vorliegende System ist A = H (Wasserstoff) sowie X = P (Phosphor). Wäre  $J_{HP} = J_{HP'}$ , also die Kopplung der Phosphoratome zu beiden Wasserstoffatomen gleich, so würde sich dieses System zu einem A<sub>2</sub>X<sub>2</sub>-Spinsystem reduzieren und in zwei Triplets resultieren. In dem hier vorliegenden Fall können nur sechs Linien pro Teilspektrum ausge-

macht werden, was durch eine äußerst kleine  $^4J$ -Kopplung zwischen den Phosphoratomen und den gegenüberliegenden Protonen, bedingt durch deren große Entfernung voneinander, verursacht wird. Die Kerne wechselwirken auf magnetischer Ebene nicht mehr miteinander. Dadurch unterschreitet der Abstand der Linien die Linienbreite der Signale.

Für die Berechnung der Kopplungskonstanten ergeben sich folgende Werte:

**cis:**  $J_{HH'} = 0 \text{ Hz}$   $J_{PP'} = 298.7 \text{ Hz}$   $J_{HP} = 246.4 \text{ Hz}$   $J_{HP'} = -1.4 \text{ Hz}$

**trans:**  $J_{HH'} = 0 \text{ Hz}$   $J_{PP'} = 279.3 \text{ Hz}$   $J_{HP} = 245.9 \text{ Hz}$   $J_{HP'} = -2.9 \text{ Hz}$

Die Kopplungskonstante  $J_{HH'}$  mit 0 Hz zwischen den beiden Wasserstoffatomen sowie  $J_{HP'}$  mit -1.38 Hz bzw. -2.9 Hz zwischen den Phosphoratomen und den gegenüberliegenden Wasserstoffatomen bestätigt die oben genannte Beobachtung der zusammenfallenden Signale.

### 3.1.3 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Et}_2\text{GaP(H)Si}t\text{BuPh}_2]_2$ (**2**)

Ausgehend von dem sterisch weniger anspruchsvollen Triethylgallium kann ein zu **1** analoges Ringsystem erhalten werden. Hier führt die Reaktion mit äquimolaren Anteilen von  $\text{H}_2\text{PSi}t\text{BuPh}_2$  und  $\text{GaEt}_3$  bei 50 °C in unpolaren Lösungsmitteln zu der cyclischen Verbindung  $[\text{Et}_2\text{GaP(H)Si}t\text{BuPh}_2]_2$  **2**. Verbindung **2** kristallisiert bei -30 °C aus Pentan in Form farbloser Nadeln in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einer FE/EZ.

Die Ringspannung ist gegenüber dem *iso*-propylsubstituierten Derivat **1** merklich verringert. Der innercyclische P-Ga-P-Winkel weist mit 87.0° eine leichte Aufweitung auf, während der Ga-P-Ga-Winkel mit 93.0° gleichzeitig verringert wird und sich beide 90° annähern (vgl. Verbindung **1**: 83.6° und 96.4°). Besonders bemerkbar ist der Effekt an den Winkeln zwischen den phosphorgebundenen Substituenten und der Vierringebene. Der H-P-P-Winkel kommt mit 113.3° dem tetraedrischen Ideal recht nahe, während der Si-P-P-Winkel mit 146.2° ebenfalls kleiner wird. Auch die Koordinationssphäre um die Galliumatome ist mit Winkeln von 103.3-122.3° (C-Ga-C bzw. C-Ga-P) leichter verzerrt als in **1**.

Während die Orientierung der Substituenten von **2** leichte Unterschiede zu Verbindung **1** aufweist, sind die Bindungslängen sowohl innerhalb des Cyclus (P-Ga: 243.2-247.1 pm), als auch jene zu den Substituenten (P-H: 132.4 pm, Ga-C: 198.2-198.7 pm) weitestgehend identisch.

Ähnlich verhalten sich die IR- und NMR-spektroskopischen Daten. Erstere weisen ein Spektrum mit einer charakteristischen Bande bei 2311  $\text{cm}^{-1}$  auf, die der P-H-Streckschwingung entspricht. Sie ist leicht hypsochrom verschoben im Vergleich zu **1** und

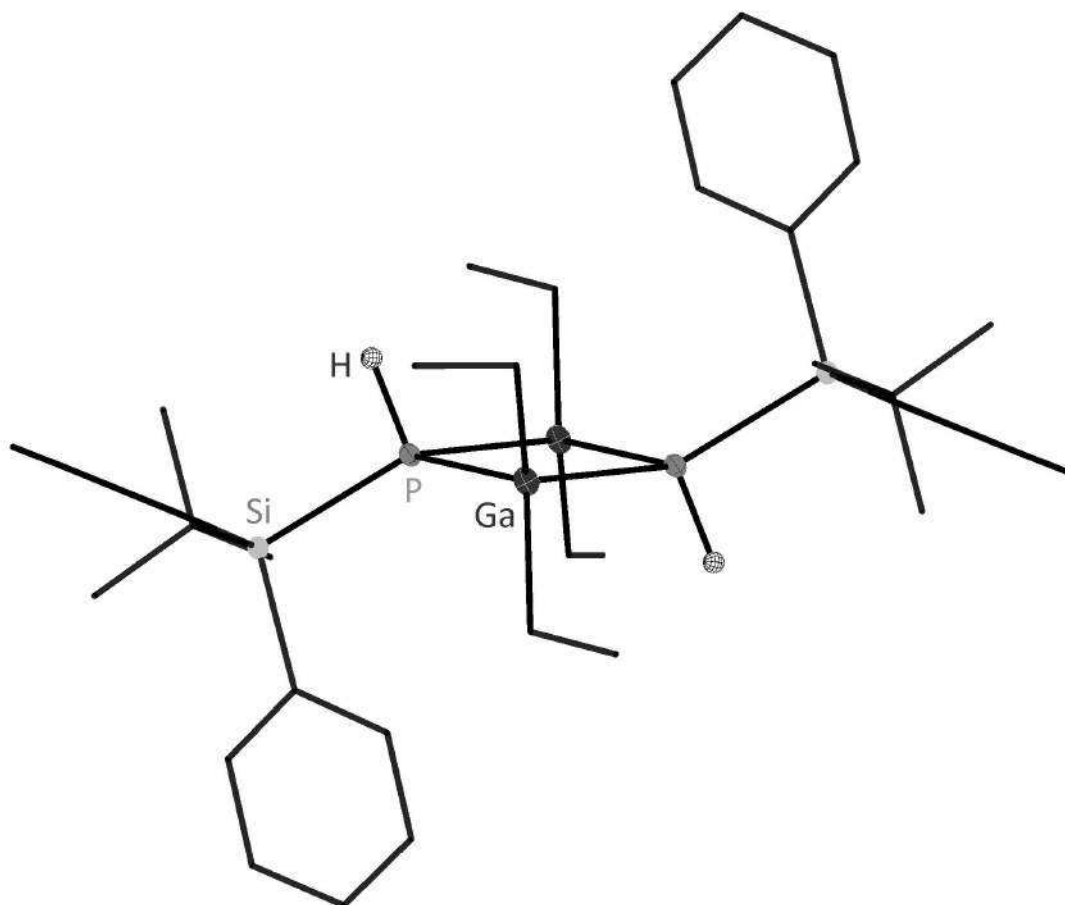


Abbildung 3.4: Molekülstruktur von **2** im Kristall.

**Tabelle 3.2:** Ausgewählte Atomabstände, Bindungslängen und -winkel von Verbindung **2**.

Atomabstände und Bindungslängen /pm			Bindungswinkel /°	
P-Ga	243.21(4)-247.08(4)		P-Ga-P	87.02(1)
P-H	132.4(2)		Ga-P-Ga	92.98(1)
P-Si	225.92(5)		Si-P-Ga	119.12(2)-130.99(2)
P...P	338.06(5)			
Ga...Ga	356.12(3)			

liegt im erwarteten Bereich, was der Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen bestätigt. Als Beispiel dienen hier die Verbindungen  $[\text{Me}_2\text{GaP(H)Si}t\text{Bu}_3]_2$  ( $2362\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[182]</sup>,  $[\text{Et}_2\text{GaP(H)SiMe}_2\text{CMe}_2i\text{Pr}]_2$  ( $2321\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[41]</sup> und  $[\text{Cl}_2\text{GaP(H)Si}t\text{Bu}_3]_2$  ( $2302\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[185]</sup>

In dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum können bei 1.98 (*cis*) respektive 2.10 ppm (*trans*) die AA'-Teile des auch hier vorzufindenden AA'XX'-Spinsystems ausgemacht werden. Gegenüber der *iso*-propylsubstituierten Verbindung **1** ist ein Hochfeldshift zu beobachten. Hingegen sind im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum die Signalgruppen der XX'-Teile beider Isomere tieffeldverschoben bei -220 ppm (*cis*) und -227 ppm (*trans*). Die Ursache hierfür ist eine verringerte Elektronendichte an den Phosphoratomen, welche wiederum von der besseren tetraedrischen Umgebung und damit besseren Orbitalüberlappung herrührt. Gemäß den in Abbildung 3.3, Formel (3.1) und (3.2), dargestellten Bestimmungsgleichungen können auch für **2** die Kopplungskonstanten des AA'XX'-Spinsystems berechnet werden und ergeben folgende Werte:

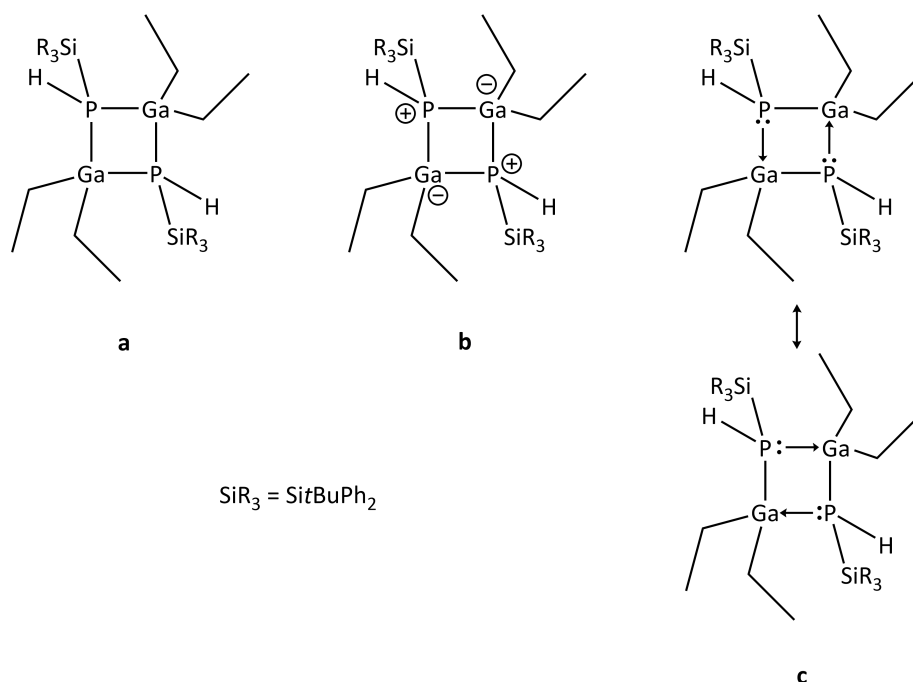
**cis:**  $J_{\text{HH}'} = 0\text{ Hz}$   $J_{\text{PP}'} = 299.7\text{ Hz}$   $J_{\text{HP}} = 255.8\text{ Hz}$   $J_{\text{HP}'} = 4.2\text{ Hz}$

**trans:**  $J_{\text{HH}'} = 0\text{ Hz}$   $J_{\text{PP}'} = 274.4\text{ Hz}$   $J_{\text{HP}} = 255.3\text{ Hz}$   $J_{\text{HP}'} = -10.8\text{ Hz}$

### Beschreibung der endocyclischen Bindungssituation - eine Differenzierung

An dieser Stelle wird am Beispiel von Verbindung **2** präziser auf die endocyclischen Bindungen in dem viergliedrigen Ringsystem eingegangen. Diese vier Bindungen zwischen Gallium und Phosphor können sehr gut durch die LCAO-Methode beschrieben werden und sind bis auf geringe Abweichungen im Rahmen der Kristallstrukturanalyse nicht unterscheidbar. Somit bietet sich eine Schreibweise mit vier gleichartigen  $\sigma$ -Bindungen (Schema 3.3, **a**) an. Diese wird in der Fachliteratur bei nahezu allen cyclischen Verbindungen dieses Typs verwendet. In Lewis-Form wäre die Darstellung mit Formalladungen (**b**) korrekter, wie sie von WESTERHAUSEN et al. für  $[\text{R}'_2\text{GaP(H)R}'' ]_2$  ( $\text{R}' = \text{Cl, Me, Et}$ ;  $\text{R}'' = \text{H, SiH}_3, \text{SiMe}_3$ ) untersucht wurde.<sup>[182]</sup> Sie konnten dies durch NBO-Analyse bestätigen, aber gleichzeitig durch berechnete *natural atomic population* Partialladungen aufzeigen, dass weitere ionische Resonanzstrukturen von Bedeutung sind, da die Bindungen erwartungsgemäß eine hohe Polarisierung mit starker Lokalisierung der Elektronendichte auf den Phosphoratomen aufweisen.

Der dritte Fall wird durch Schreibweise **c** (Schema 3.3, **c**) repräsentiert, in welchem eine Unterscheidung zwischen den dativen und kovalenten Bindungen getroffen wird, beziehungsweise nach HAALAND eine halb kovalente und halb dative Bindung vorliegt.<sup>[190]</sup> Diese Art der Darstellung spricht gegen das Bestreben, die Beschreibung von Molekülen mittels dativer Bindungen zu unterlassen wo keine Notwendigkeit besteht.<sup>[191]</sup> Jedoch bietet sie sich bei Verbindungen an, in denen die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zur

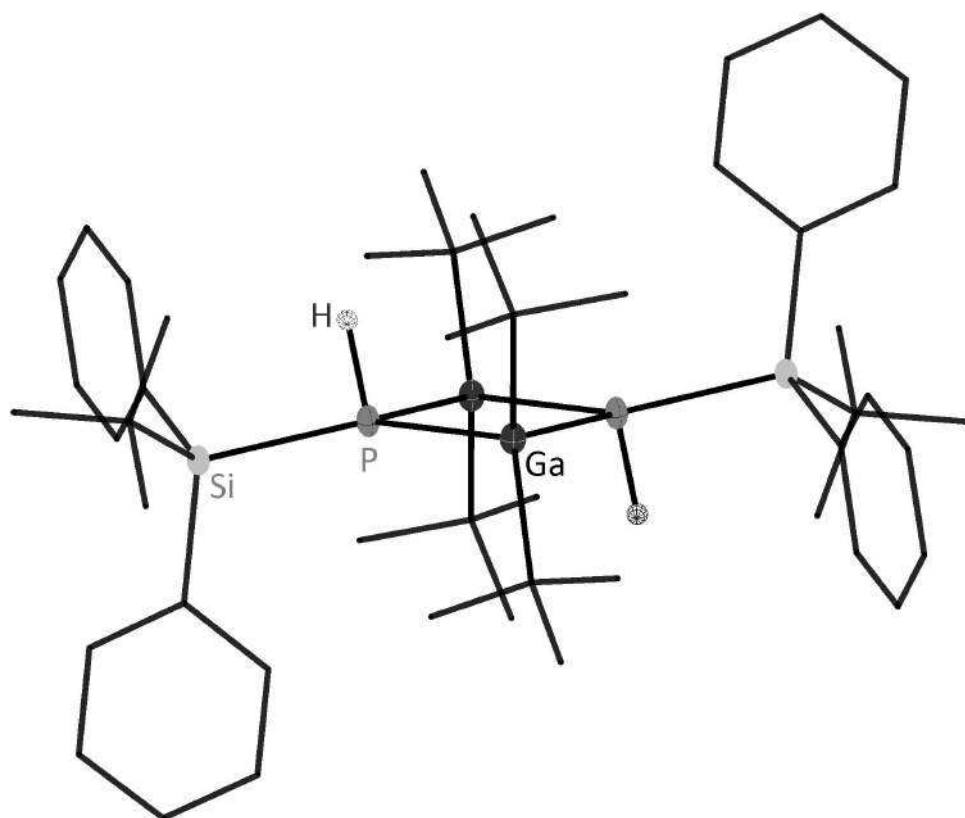


**Schema 3.3:** Unterschiedliche Schreibweisen der endocyclischen Bindungen von **2**.

Beschreibung von Folgereaktionen von Bedeutung ist.<sup>[192]</sup> Das trifft auch für Reaktionen der cyclischen Verbindungen mit Lewis-Basen zu, wie sie im Rahmen dieser Arbeit in Kapitel 3.3 beschrieben werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird im Folgenden die simple, ladungsfreie Lewis-Formelschreibweise **a** verwendet und dem geneigten Leser die Fähigkeit zur Unterscheidung zugetraut.

### 3.1.4 Synthese und Charakterisierung von $[t\text{Bu}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]_2$ (3)

Während die Ethylgruppen aus Verbindung **2** sterisch wenig anspruchsvolle und zudem flexible Substituenten am Galliumatom darstellen, bietet eine Substitution mit *tert*-Butylgruppen die größtmögliche räumliche Abschirmung. Durch die Reaktion von tri-*tert*-Butylgallium mit dem Silylphosphan  $\text{H}_2\text{PSi}^t\text{BuPh}_2$  bei moderaten Temperaturen von 50 °C ist es möglich, das *tert*-butylsubstituierte Analogon  $[\text{tBu}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}^t\text{BuPh}_2]_2$  **3** der cyclischen Verbindungen **1** und **2** zu erhalten. Verbindung **3** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei FE/EZ in Form farbloser Plättchen und bildet ebenfalls einen planaren viergliedrigen Cyclus als zentrales Strukturmotiv aus mit nahezu linear angeordneten Silylsubstituenten. Die Umsetzung dient dem Ziel, den sterischen Anspruch um die Metallatome zu vergrößern, was für die thermischen Untersuchungen der monomeren Verbindungen zu einem späteren Zeitpunkt noch relevant wird (siehe Kapitel 3.4). Im Vergleich zu den



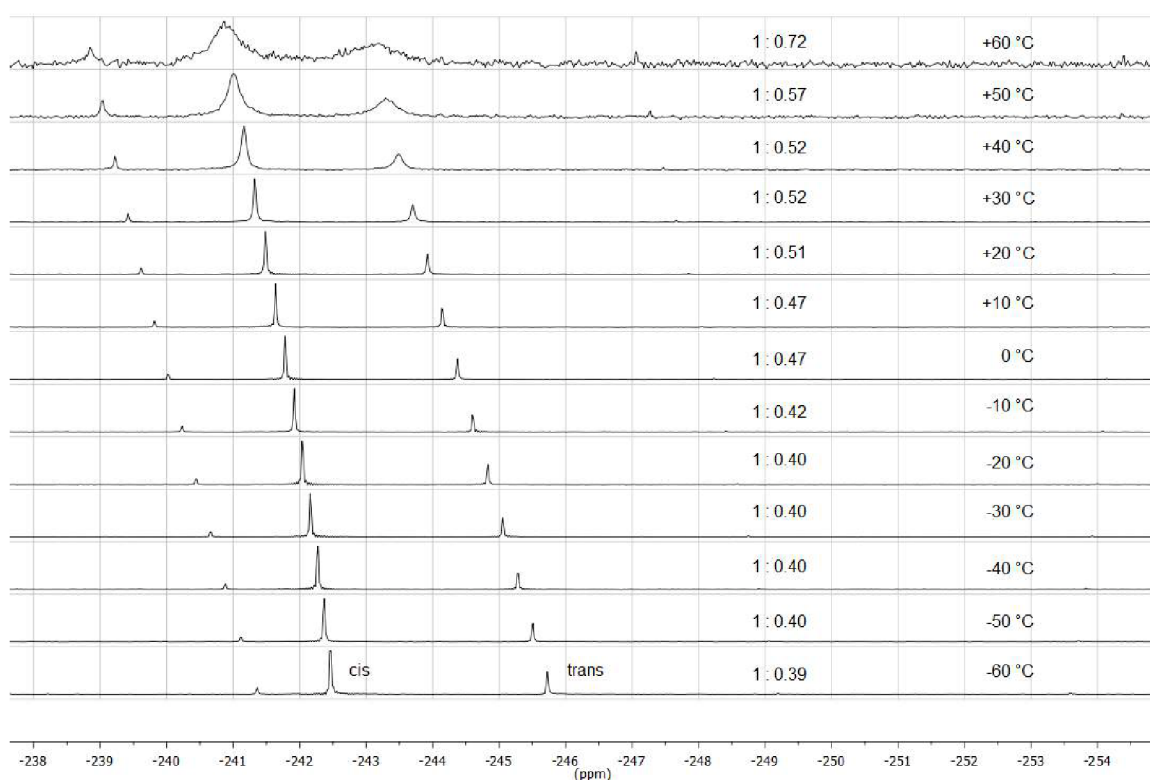
**Abbildung 3.5:** Molekülstruktur von **3** im Kristall.

**Tabelle 3.3:** Ausgewählte Atomabstände, Bindungslängen und -winkel von Verbindung **3**.

Atomabstände und Bindungslängen /pm		Bindungswinkel /°	
P-Ga	246.17(7)-251.13(7)	P-Ga-P	81.47(2)
P-H	135.1(7)	Ga-P-Ga	98.54(2)
P-Si	226.19(9)	Si-P-Ga	121.67(3)-137.34(3)
P...P	324.53(8)		
Ga...Ga	376.85(6)		

beiden vorher genannten Verbindungen sind die strukturellen Unterschiede deutlich zu erkennen. Zuerst fällt die bereits erwähnte, fast lineare Ausrichtung der Silylsubstituenten in Bezug auf die Ringebene auf. Deren Winkel (Si-P-P) sind mit  $165.3^\circ$  auffallend groß. Umso spitzer sind die phosphorgebundenen Wasserstoffatome mit  $100.8^\circ$  (H-P-P) angeordnet. Der Cyclus selbst wird nur leicht entlang der Ga...Ga-Achse aufgeweitet und weist einen Ga-P-Ga-Winkel von  $98.5^\circ$  auf. Demgegenüber erfährt die Koordinationssphäre der Phosphoratome eine stärkere Verzerrung und ist noch weiter von dem tetraedrischen Ideal entfernt (Si-P-Ga:  $121.7^\circ$  &  $137.4^\circ$ ).

Diese ungünstige Koordination macht sich unter anderem in den NMR-spektroskopischen Daten bemerkbar. Die chemischen Verschiebungen der Phosphoratome in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren sind mit -241 ppm und -244 ppm merklich hochfeldverschoben im Vergleich zu beiden bisher diskutierten Verbindungen. Hier fällt vor allem das unterschiedliche Verhältnis von *cis*- zu *trans*-Isomer auf. Die in Abbildung 3.6 dargestellten temperaturabhängigen



**Abbildung 3.6:** Temperaturabhängige Messung des Isomerengemischs von 3.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messungen zeigen bei Raumtemperatur ein Verhältnis von 1 : 0.52. Dieses verschiebt sich bei geringeren Temperaturen bis hin zu 1 : 0.39 bei -60 °C. Ausgehend von der bisher erfolgreichen Zuordnung der Signalgruppen in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren deutet

dies auf eine deutlich günstigere *cis*-Anordnung im Falle von Verbindung **3** hin. Da die Kristallstruktur jedoch das *trans*-Isomer darstellt, wird diese Beobachtung nur auf das Verhalten in Lösung begrenzt.

Bei dem Signal bei -241.4 ppm (bei -60 °C Messtemperatur) handelt es sich um ein bisher nicht identifiziertes Nebenprodukt, dessen Intensität sich im Laufe der Messung auch nicht ändert. Aus den gekoppelten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren lassen sich zudem die Kopplungskonstanten des AA'XX'-Spinsystems berechnen. Sie ergeben für beide Isomere folgende Werte:

**cis:**  $J_{\text{HH}'} = 0 \text{ Hz}$   $J_{\text{PP}'} = 302.0 \text{ Hz}$   $J_{\text{HP}} = 236.0 \text{ Hz}$   $J_{\text{HP}'} = -5.0 \text{ Hz}$

**trans:**  $J_{\text{HH}'} = 0 \text{ Hz}$   $J_{\text{PP}'} = 297.6 \text{ Hz}$   $J_{\text{HP}} = 239.5 \text{ Hz}$   $J_{\text{HP}'} = -7.3 \text{ Hz}$

Ähnlich verhalten sich die Signale der P-H-Protonen, die mit 2.39 ppm bzw. 2.71 ppm entsprechend tieffeldverschoben im Vergleich zu den cyclischen Verbindungen **1** bzw. **2** und somit entschirmter sind. Die Koordinationsumgebung der Phosphoratome ist im Falle von Verbindung **3** am stärksten verzerrt, wodurch die Überlagerung der Atomorbitale zu bindenden Molekülorbitalen am ungünstigsten ausfällt. Dies spiegelt sich in den leicht längeren P-Ga- sowie P-H-Bindungen wieder. In dem IR-Spektrum ist dieser Trend nicht zu beobachten. Hier weist die P-H-Schwingung eine Bande bei  $2333 \text{ cm}^{-1}$  auf.

### 3.1.5 Synthese und Charakterisierung von $[\text{tBu}_2\text{AlP(H)Si}^i\text{tBuPh}_2]_2$ (**4**)

Aus tri-*tert*-Butylaluminium und  $\text{H}_2\text{PSi}^i\text{tBuPh}_2$  lässt sich in Form der Verbindung  $[\text{tBu}_2\text{AlP(H)Si}^i\text{tBuPh}_2]_2$  **4** die zu **3** analoge, cyclische Verbindung mit dem leichteren Homologen Aluminium darstellen. Diese kristallisiert isomorph zu **3** in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit ebenfalls zwei FE/EZ. Verbindung **4** stellt damit ein seltenes Beispiel eines Heterocyclus auf Basis einer Pnikogenverbindung und *tert*-butylsubstituiertem Aluminium dar.<sup>[35,181]</sup>

Neben der kristallographischen Ähnlichkeit entsprechen auch die molekularstrukturellen Parameter weitestgehend denen des Galliumanalogons **3**. So sind die beiden phosphor-gebundenen Substituenten im Falle der Silylgruppe fast coplanar zu dem  $\text{Al}_2\text{P}_2$ -Ring angeordnet (Si-P-P:  $166.1^\circ$ ) bzw. im Falle der Wasserstoffatome ähnlich stark gewinkelt (H-P-P:  $95.4^\circ$ ). Durch nahezu gleich große Ionenradien<sup>[193]</sup> der Metallatome Aluminium und Gallium ist auch die Umgebung des Aluminiums in **4** stark gegenüber dem tetraedrischen Ideal verzerrt, wie es bereits in Verbindung **3** der Fall ist. Die Ähnlichkeit spiegelt sich auch in den innercyclischen Winkel wieder. Die P-Al-P- und Al-P-Al-Winkel betragen hier  $82.6^\circ$  (**3**:  $81.5^\circ$ ) und  $97.4^\circ$  (**3**:  $98.5^\circ$ ).



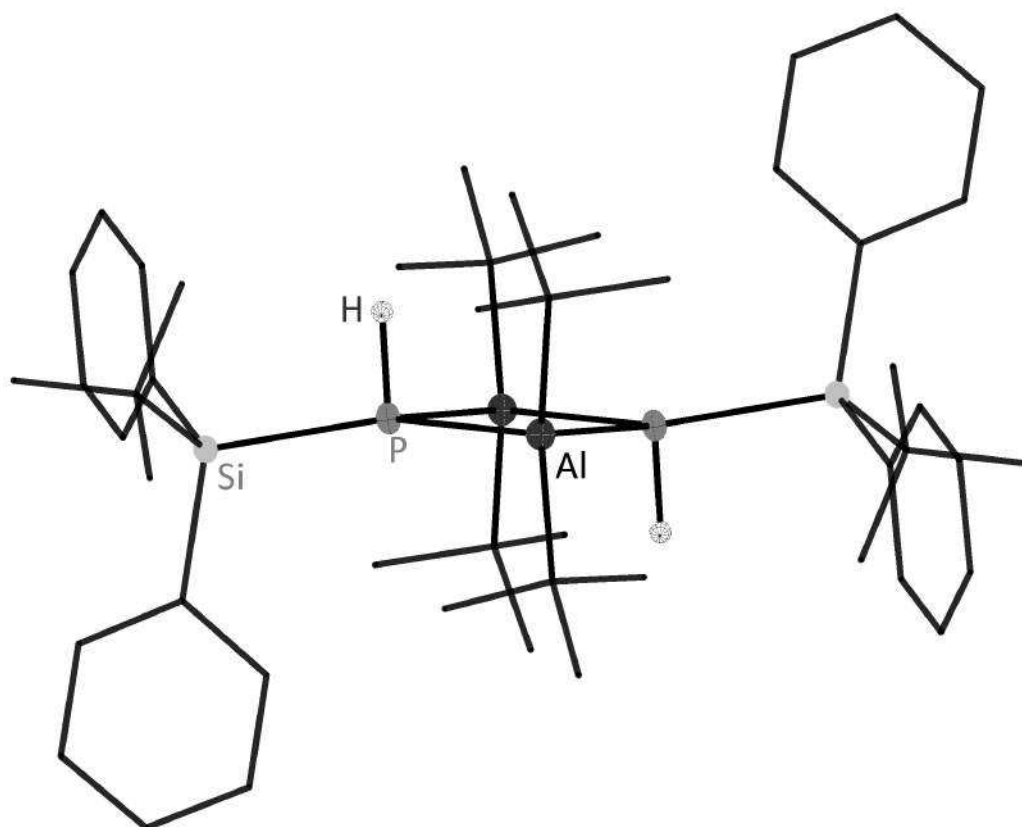


Abbildung 3.7: Molekülstruktur von **4** im Kristall.

**Tabelle 3.4:** Ausgewählte Atomabstände, Bindungslängen und -winkel von Verbindung **4**.

Atomabstände und Bindungslängen /pm			Bindungswinkel /°	
P-Al	246.47(6)-249.82(5)		P-Al-P	82.58(2)
P-H	130.7(2)		Al-P-Al	97.42(2)
P-Si	226.80(5)		Si-P-Al	122.67(2)-137.75(2)
P...P	327.51(5)			
Al...Al	372.91(6)			

Auf spektroskopischer Seite weist das IR-Spektrum für die P-H-Schwingung eine Bande bei  $2332\text{ cm}^{-1}$  auf. Währenddessen findet sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 2.15 ppm respektive 2.44 ppm der AA'-Teil des Spinsystems wieder. Entsprechend sind im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum die beiden Signale für *cis*- und *trans*-Isomer bei -255 ppm bzw. -253 ppm zu erkennen und weisen eine hohe Ähnlichkeit betreffend ihres Verhältnisses von 1 : 0.51 zu dem Gallium-analogon **3** auf. Für das AA'XX'-Spinsystem lassen sich folgende Kopplungskonstanten ermitteln:

***cis*:**  $J_{\text{HH}'} = 0\text{ Hz}$     $J_{\text{PP}'} = 265.1\text{ Hz}$     $J_{\text{HP}} = 232.9\text{ Hz}$     $J_{\text{HP}'} = -10.8\text{ Hz}$

***trans*:**  $J_{\text{HH}'} = 0\text{ Hz}$     $J_{\text{PP}'} = 263.8\text{ Hz}$     $J_{\text{HP}} = 234.9\text{ Hz}$     $J_{\text{HP}'} = -2.7\text{ Hz}$

### 3.1.6 Vergleich der beschriebenen cyclischen Verbindungen 1-4

Der direkte Vergleich aller vier bisher beschriebenen cyclischen Verbindungen (Abbildung 3.8, linke Spalte) zeigt die leichte Stauchung des Cyclus entlang der P...P-Achse bei zunehmender sterischer Beanspruchung durch die metallgebundenen Substituenten. Zudem ist eine Veränderung der räumlichen Orientierung aller funktionellen Gruppen zu beobachten. Die *Sit*BuPh<sub>2</sub>-Substituenten sind nicht genau radial zu dem Ringmittelpunkt angeordnet sondern leicht abgewinkelt. Die Seitenansicht zeigt die bereits erwähnte verringerte Abwinklung der Silylgruppen gegenüber der Ringebene (zunehmender Si-P-P-Winkel) bei steigendem sterischen Anspruch der organischen Gruppen am Metallatom. Bei Verbindung **2** ist zudem zu erkennen, dass sich die Ethylgruppen an der Ausrichtung der Silylsubstituenten orientieren.

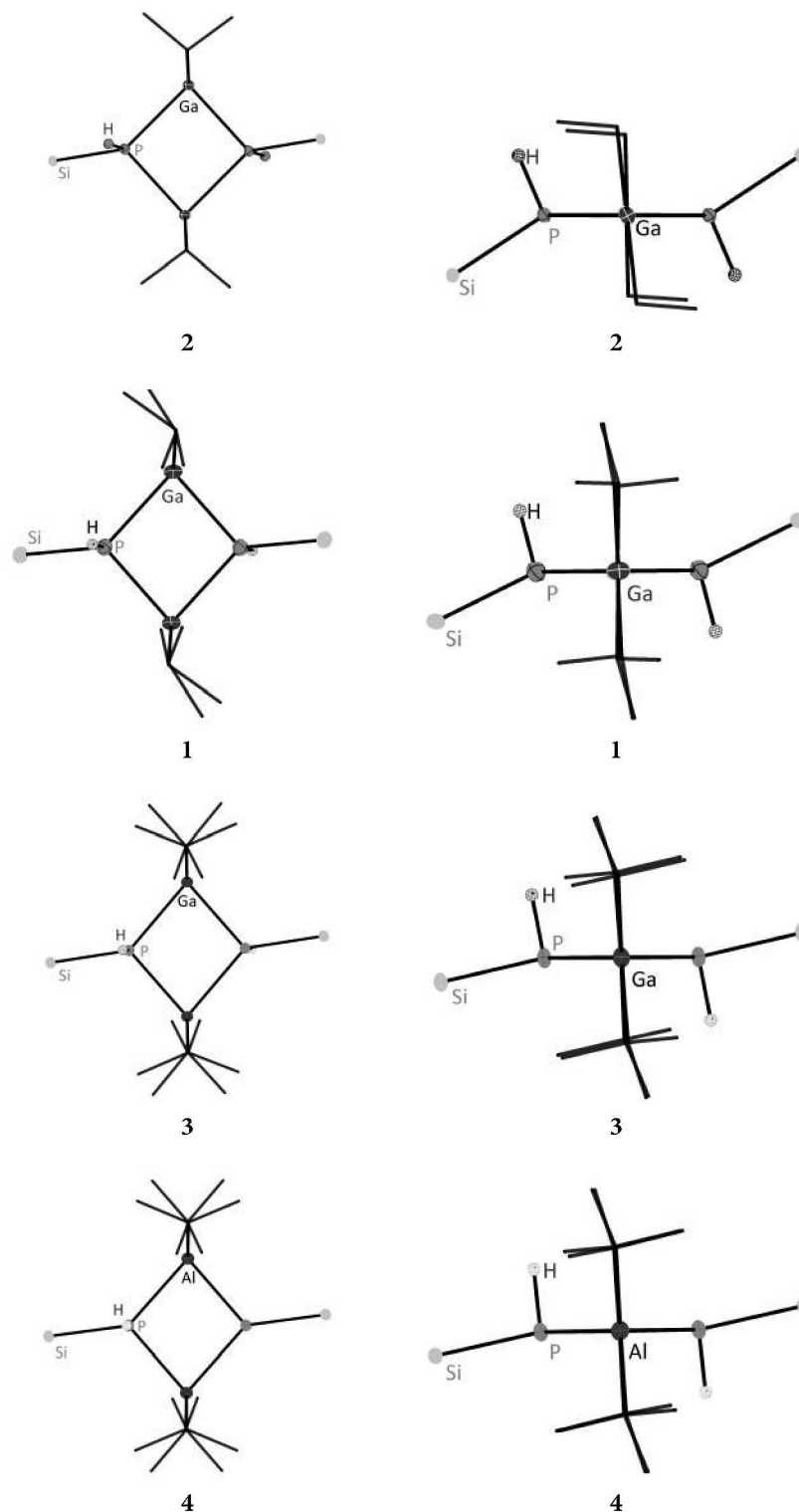


Abbildung 3.8: Vergleich der Oben- und Seitenansicht der Ringstrukturen 1, 2, 3 und 4.

### 3.1.7 Weitere cyclische 13/P-Verbindungen des Typs $[\text{R}_2\text{MP}(\text{H})\text{SiR}'_3]_2$

Neben den bereits beschriebenen, cyclischen Verbindungen **1-4** konnten durch Alkaneliminierung weitere Ringsysteme des Typs  $[\text{R}_2\text{MP}(\text{H})\text{SiR}'_3]_2$  auf Basis von Silylphosphanen und Trielmetallen erhalten werden. Diese lagen jedoch meist flüssig bis ölig vor und deren Aufreinigung und Isolierung erwies sich als sehr schwierig, was saubere  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sowie weiterführende Analytik verhinderte. Aufgrund dessen wurden sie als *in situ* gebildete Vorstufen zu den entsprechenden monomeren Verbindungen verwendet. Ihre Existenz konnte jedoch durch die charakteristischen  $\text{AA}'\text{XX}'$ -Spinsysteme mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Tabelle 3.5 zeigt die zugehörigen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen der verschiedenen, im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen, cyclischen Verbindungen des Typs **I**. Zum Vergleich sind die Daten der literaturbekannten Verbindung  $[\text{Et}_2\text{InP}(\text{H})\text{Si}i\text{Pr}_3]_2$  ebenfalls aufgeführt.<sup>[42]</sup> Für das Verhältnis der beiden Isomere zueinander ist neben der Größe der Substituenten am Metallatom vor allem die Art des Metallatoms von Bedeutung. Hier gilt der Trend: je größer das Metallatom, desto eher ist das *cis*-Isomer begünstigt.

**Tabelle 3.5:** Chemische Verschiebung verschiedener cyclischer Verbindungen des Typs  $[\text{R}_2\text{MP}(\text{H})\text{SiR}'_3]_2$  im  $^{31}\text{P}$ -NMR.

Verbindung	chemische Verschiebung /ppm	<i>cis</i> : <i>trans</i> Verhältnis
$[\text{Et}_2\text{AlP}(\text{H})\text{Si}i\text{Pr}_3]_2$	-255.5 / -261.2	1 : 1.8
$[\text{Et}_2\text{AlP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]_2$	-239.2 / -243.8	1 : 1.8
$[\text{Et}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]_2$ <b>2</b>	-219.2 / -226.9	1 : 1.6
$[\text{Et}_2\text{InP}(\text{H})\text{Si}i\text{Pr}_3]_2$ <sup>[42]</sup>	-268.3 / -273.0	—
$[\text{Et}_2\text{InP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]_2$	-251.2 / -255.8	1 : 1.2
$[i\text{Pr}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]_2$ <b>1</b>	-235.4 / -240.7	1 : 1.1
$[i\text{Pr}_2\text{InP}(\text{H})\text{Si}i\text{Pr}_3]_2$	-258.7 / -262.4	1 : 0.9
$[t\text{Bu}_2\text{AlP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]_2$ <b>4</b>	-253.2 / -255.7	1 : 0.51
$[t\text{Bu}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]_2$ <b>3</b>	-241.6 / -244.1	1 : 0.51

## 3.2 Cyclische 13/15-Verbindungen mit exocyclischer Stabilisierung - Typ II

Der Einsatz von elektronisch gesättigten Trielverbindungen, wie beispielsweise die Lewis-Säure/Base-Addukte  $[(\text{Me}_3\text{N})\text{MH}_3]$ , führt bei der Reaktion mit primären Silylphosphanen zu cyclischen Verbindungen des Typs  $[(\text{Me}_3\text{N})\text{HMPSiR}'_3]_2$  mit exocyclischer Stabilisierung. Bei diesen bleibt das Lewis-Säure/Base-Addukt des Eduktes während der Reaktion intakt und eine intramolekulare Koordination durch das Phosphor-*lone pair* ist in der gebildeten Ringstruktur nicht mehr möglich (siehe Schema 3.2, Typ II). Dies hat einen signifikanten Einfluss auf die chemischen und strukturellen Eigenschaften, was den Schwerpunkt dieses Kapitels darstellt.

### 3.2.1 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Me}_3\text{N})\text{HAlPSi}^t\text{BuPh}_2]_2$ (5)

Durch die Reaktion von  $[(\text{Me}_3\text{N})\text{AlH}_3]$  mit dem primären Silylphosphan  $\text{H}_2\text{PSi}^t\text{BuPh}_2$  konnte das erste Beispiel dieses alternativen viergliedrigen Ringsystems in Form von Verbindung 5 dargestellt werden. Diese bildet sich bereits bei 40 °C in unpolaren Lösungsmitteln, wobei Einkristalle zur Strukturbestimmung aus Benzol erhalten werden können. Dort kristallisiert 5 in Form farbloser Plättchen in der orthorhombischen Raumgruppe  $Fdd2$  mit acht FE/EZ.

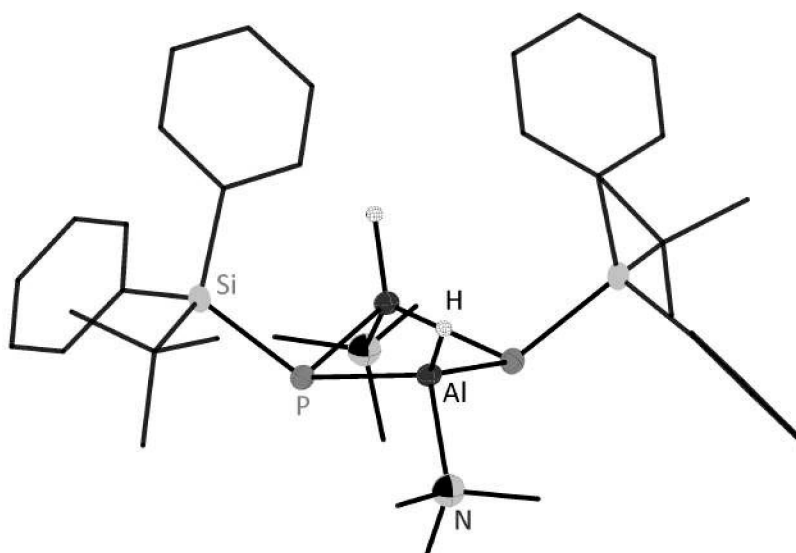
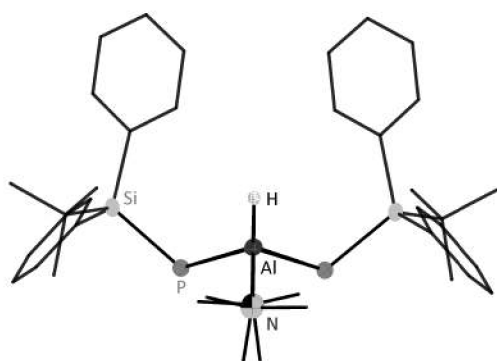
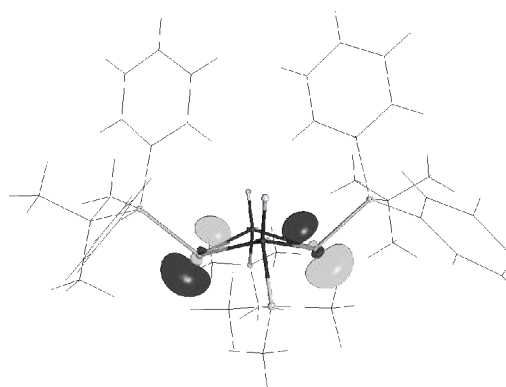


Abbildung 3.9: Molekülstruktur von 5 im Kristall.

**Tabelle 3.6:** Ausgewählte Atomabstände, Bindungslängen und -winkel von Verbindung 5.

Atomabstände und Bindungslängen /pm		Bindungswinkel /°	
P-Al	233.05(1)-234.18(1)	P-Al-P	95.77(1)
Al-H	147.37(2)	Al-P-Al	78.30(2)
Al-N	200.83(3)	Si-P-Al	111.04(3)-118.20(2)
P-Si	221.39(1)	N-Al-Al	135.03(4)
P...P	346.59(2)	Faltung Al-Al	33.9
Al...Al	295.00(1)	Faltung P-P	39.1

**Abbildung 3.10:** Seitenansicht von 5.**Abbildung 3.11:** HOMO von 5 mit 0.08 Bohr<sup>3</sup> auf dem def2-TZVPP-Level.<sup>[6-9]</sup>

Das wohl hervorstechendste Merkmal dieser Verbindung im Vergleich zu den vorhergehenden ist die gewinkelte *butterfly*-Anordnung des Al<sub>2</sub>P<sub>2</sub>-Cyclus (Abb. 3.10). Diese Anordnung liegt im Einklang mit der intuitiven Anwendung des VSEPR-Modells, bei der das *lone pair* des Phosphoratoms einen Großteil des Raumes für sich beansprucht.<sup>[194]</sup> Das *lone pair* bildet in diesem Fall das HOMO des Moleküls und dessen Ausrichtung kann durch quantenchemische Rechnungen bestätigt werden (Abb. 3.11). Die gewinkelte Struktur ermöglicht es den Metallatomen zudem, der bevorzugten tetraedrischen Umgebung näher zu kommen. Diese ist jedoch im vorliegenden Fall deutlich verzerrt. Die Hauptursache hierfür ist neben der Ringspannung vor allem das Wasserstoffatom, was an dem N-Al-H-Winkel von 98.4° erkennbar ist. Die N-Al-P-Winkel liegen derweil mit 106.4° schon deutlich näher am Ideal. Verbindung 5 stellt ein seltenes Beispiel eines viergliedrigen Cyclus dar, bei dem das Pnikogenatom nicht intramolekular zu der Stabilisierung des Elektronenmangels beiträgt. Dies konnte

bisher nur bei wenigen Verbindungen beobachtet werden.<sup>4</sup> Unter all diesen Verbindungen ist **5** die einzige, die eine *butterfly*-Struktur für die Elementkombination Aluminium und Phosphor aufweist. Ob sich eine gefaltete oder planare Anordnung ausbildet ist primär von der *cis* oder *trans* Isomerisierung abhängig. Letztere bilden die planare Form während bei ersteren die gefaltete Variante bevorzugt ist. Dieser Trend geht mit den Untersuchungen der Gruppe um SCHEER einher und lässt sich auf die Größe der Substituenten zurückführen.<sup>[46]</sup> Die Größe der Silylgruppen beeinflusst auch hier die Ringform durch eine Streckung des Cyclus entlang der P-P-Achse. Dies hat spitzere endocyclische Winkel an den Phosphoratome (78.3°) und entsprechend geweitete Winkel an den Aluminiumatomen (95.8°) zur Folge. Der Ring selbst ist mit 33.9° entlang der Al-Al-Achse respektive 39.1° entlang der P-P-Achse gefaltet und weist infolgedessen und durch die Streckung recht kurze Al-Al-Abstände von 295.0 pm auf. Die Gruppe um SCHNÖCKEL konnte bei der ähnlichen Verbindung [Al<sub>2</sub>(PtBu<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] ebenfalls eine *butterfly*-Faltung mit kurzen Al-Al-Abständen von 258.7 pm beobachten und diese als schwache  $\sigma$ -Bindung interpretieren.<sup>[197]</sup> Damit liegt Verbindung **5** deutlich unterhalb dessen, was aus **4** oder ähnlichen Verbindungen des Typs I bekannt ist. Die Länge der Al-P-Bindung verhält sich erwartungsgemäß ebenfalls anders und fällt signifikant kürzer aus als bei den vierfach koordinierten Derivaten. Sie entspricht aber weitestgehend ähnlichen Verbindungen, bei denen ebenfalls eine Koordinationsstelle durch eine exocyclische Lewis-Base abgesättigt wird.<sup>5</sup> Die fehlende Koordination des Phosphor-*lone pairs* macht sich auch in dem Si-P-Abstand bemerkbar, der mit 221.4 pm merklich kürzer ist als in den im letzten Kapitel beschriebenen **1-4** (225.7-226.8 pm). Das kann auf bessere Orbitalüberlappung durch geeignetere Koordinationsgeometrie der Phosphoratome sowie auf eine negative Hyperkonjugation zwischen den  $\sigma_{SiC}^*$ -Akzeptororbitalen und dem freien Elektronenpaar  $n_P$  zurückgeführt werden. Hierbei kann jedoch keine signifikante Elongation der Si-C-Bindungen vermerkt werden.

Elektronisch sind die Phosphoratome besser abgeschirmt und erzeugen im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum ein Singulett bei -296.8 ppm. Vergleichbare Verbindungen weisen ebenfalls Resonanzfrequenzen in diesem Bereich auf.<sup>[4]</sup> Interessanterweise weist das Signal kaum Verbreiterung auf, was aufgrund des Quadrupolmoments der benachbarten Aluminiumatome (<sup>27</sup>Al;  $I = 5/2$ ) durchaus zu erwarten gewesen wäre. Dieser Effekt tritt dafür im <sup>1</sup>H-NMR umso stärker auf, wo das entsprechende Al-H-Wasserstoffatom bei einer chemi-

<sup>4</sup>Die einzigen bekannten Beispiele sind [(Me<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ph]GaPSiPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> von COWLEY et al., [(NMe<sub>3</sub>)HAlAsSiPr<sub>3</sub>]<sub>2</sub> von DRIESS et al., [(tBu<sub>2</sub>MeP)ClGaPSiMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, [(Et<sub>3</sub>N)ClAlAsSiMe<sub>2</sub>(CMe<sub>2</sub>iPr)]<sub>2</sub> und [(pyr)ClAlPSiPr<sub>3</sub>]<sub>2</sub> von VON HÄNISCH sowie [(Et<sub>3</sub>N)HAlPH(W(CO)<sub>5</sub>)]<sub>2</sub> von SCHEER et al.<sup>[4,44,46,195,196]</sup>

<sup>5</sup>Der Al...Al-Abstand in **4** liegt bei 372.9 pm während er beispielsweise in [iBu<sub>2</sub>AlPPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 361.5 pm beträgt.<sup>[198]</sup> Die Al-P-Bindungslänge von **5** beträgt im Mittel 233.6 pm und liegt damit unterhalb derer des Typs I wie beispielsweise **4** mit 248.1 pm oder [tBu<sub>2</sub>AlP(H)SiMe<sub>3</sub>]<sub>2</sub> mit 246.2 pm.<sup>[35]</sup> Die exocyclisch stabilisierte Verbindung [(pyr)ClAlPSiPr<sub>3</sub>]<sub>2</sub> weist wiederum eine ähnliche Länge von 232.8 pm auf, während es bei dem monomeren Addukt (DMAP)Me<sub>2</sub>AlP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 237.9 pm sind.<sup>[4,90]</sup>

schen Verschiebung von 4.62 ppm ein Signal mit einer Breite von  $\Delta\nu_{1/2} = 210$  Hz aufweist. Dies entspricht den NMR-spektroskopischen Beobachtungen analoger Verbindungen.<sup>[44,46,199]</sup> Entsprechend verhält sich die Al-H-Bindungslänge mit 147.7 pm, die gut zu denen ähnlicher Verbindungen wie  $[(\text{Me}_3\text{N})\text{HAlAsSiPr}_3]_2$  (158 pm) passt, jedoch deutlich unterhalb nicht-cyclischer amin- oder carbenstabilisierter Alane wie  $[(\text{quin})\text{AlH}_2\text{Cl}]$  (178 pm),  $[(\text{quin})\text{AlHCl}_2]$  (193 pm) oder  $[(\text{IMes})\text{AlH}_3]$  (203 pm) liegt.<sup>[171,200]</sup> Dieser Trend wird im Rahmen der IR-Spektroskopie durch eine Bande bei  $1825\text{ cm}^{-1}$  bestätigt. Verglichen mit analogen Verbindungen wie  $[\text{H}_2\text{AlP}(\text{SiMe}_3)_2]_3$  ( $1796\text{ cm}^{-1}$ ) sowie  $[(\text{quin})\text{AlH}_2\text{Cl}]$  ( $1741\text{ cm}^{-1}$ ) oder  $[(\text{IMes})\text{AlH}_3]$  ( $1743\text{ cm}^{-1}$ ) verifiziert dies die kürzere und stärkere Bindung.<sup>[201]</sup> Ein Grund dafür ist die schlechtere elektronische Stabilisierung des Metallatoms in **5** im Vergleich zu den monomeren Addukten bzw. cyclisierten Phosphinoalanen. Bezogen auf den *Tolman electronic parameter* (TEP) weist  $\text{NMe}_3$  im direkten Vergleich mit *N*-Heterocyclischen Carbenen deutlich schwächere  $\sigma$ -Donorfähigkeiten auf.<sup>6</sup> Gemäß den GUTMANN'SCHEN Regeln und Untersuchungen der Gruppe um SCHULZ an Addukten des Typs  $\text{R}_3\text{Al}-\text{ER}'_3$  ( $\text{E} = \text{P}-\text{Bi}$ ) besteht ein Zusammenhang zwischen der Stärke eines Adduktes und der Länge der Bindungen zu den jeweiligen Substituenten,<sup>[204,205]</sup> was den phänomenologischen Gedanken einer stärkeren Al-H-Bindung aufgrund einer schwächeren Donor-Akzeptor-Wechselwirkung bestätigt. Letztlich macht sich dies auch in der 200.8 pm langen N-Al-Bindung bemerkbar, die in den oben beschriebenen Chinuclidinkomplexen  $[(\text{quin})\text{AlH}_2\text{Cl}]$  (197-198 pm) entsprechend kürzer ausfällt.<sup>[200]</sup>

### 3.2.2 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{IPr})\text{HAlPSi}^t\text{BuPh}_2]_2$ (**6**) und $[(\text{BImY})\text{HAlPSi}^t\text{BuPh}_2]_2$ (**7**)

Ausgehend von **5** ist es möglich die exocyclische Lewis-Base durch stärkere Donoren zu ersetzen. Fällt die Wahl auf IPr, welches eines der kleinsten *N*-Heterocyclischen Carbene darstellt, so kann mit Verbindung  $[(\text{IPr})\text{HAlPSi}^t\text{BuPh}_2]_2$  **6** ein analoges Ringsystem erhalten werden. **6** kristallisiert als farblose Blöcke in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht FE/EZ und bildet ebenfalls einen *butterfly*-artig gefalteten Cyclus (Abb. 3.12). Die Faltung entlang der Al-Al-Achse beträgt hier  $49.5^\circ$  und nimmt somit gegenüber **5** signifikant zu, ebenso die Faltung entlang der P-P-Achse ( $54.3^\circ$ ). Analog dazu kann mit dem, im Rückgrat annellierten, NHC BImY ebenfalls eine Ligandensubstitution durchgeführt und Verbindung  $[(\text{BImY})\text{HAlPSi}^t\text{BuPh}_2]_2$  **7** erhalten werden. Diese kristallisiert als farblose Blöcke in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier FE/EZ und weist dasselbe Strukturmotiv auf (Abb. 3.13) wobei hier die Faltung  $47.0^\circ$  (Al-Al), respektive  $53.1^\circ$  (P-P) beträgt.

<sup>6</sup>Der mittels DFT berechnete TEP-Wert für  $\text{NMe}_3$  beträgt  $2067.6\text{ cm}^{-1}$ , während der experimentell bestimmte Wert für IMes  $2050.7\text{ cm}^{-1}$  beträgt.<sup>[202,203]</sup>



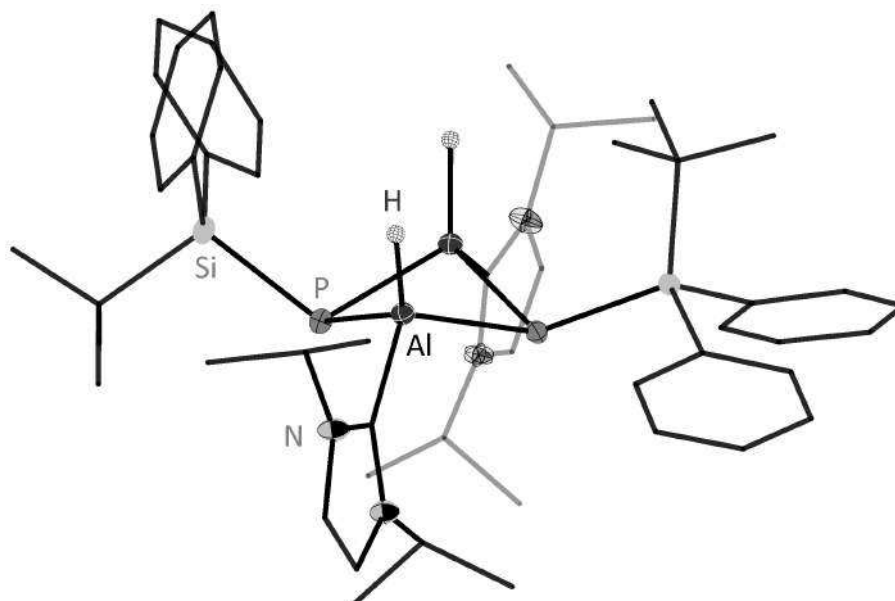


Abbildung 3.12: Molekülstruktur von 6 im Kristall.

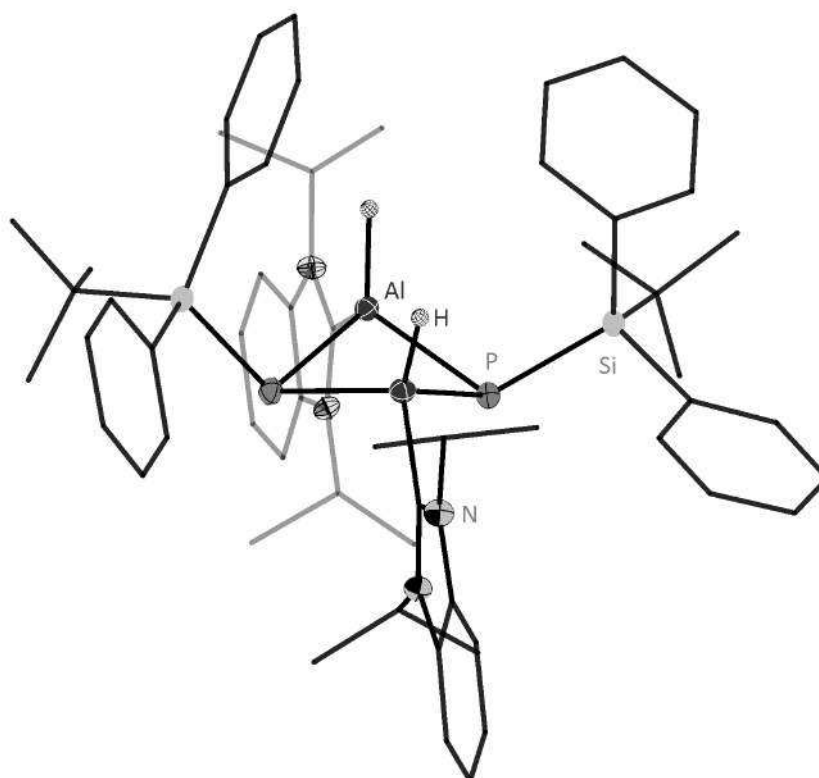


Abbildung 3.13: Molekülstruktur von 7 im Kristall.

**Tabelle 3.7:** Ausgewählte Atomabstände, Bindungslängen und -winkel von Verbindung **6** und **7**.

Atomabstände und Bindungslängen /pm			Bindungswinkel /°	
<b>6</b>	P-Al	235.01(8)-236.94(7)	P-Al-P	89.20(3)-89.68(3)
	Al-H	152.71(2)-155.11(2)	Al-P-Al	78.44(2)-78.47(2)
	C <sub>NHC</sub> -Al	205.09(2)-205.68(2)	Si-P-Al	110.61(3)-123.76(3)
	P-Si	220.46(8)-220.75(8)	C <sub>NHC</sub> -Al-Al	145.61(7)-147.00(7)
	P···P	332.01(9)	Faltung Al-Al	49.5
	Al···Al	298.40(7)	Faltung P-P	54.3
<b>7</b>	P-Al	235.89(6)-236.52(5)	P-Al-P	91.42(2)-91.63(2)
	Al-H	152.87(2)-152.17(2)	Al-P-Al	77.20(2)-77.28(2)
	C <sub>NHC</sub> -Al	206.78(2)-208.11(1)	Si-P-Al	105.28(2)-114.99(2)
	P-Si	220.53(6)-220.74(6)	C <sub>NHC</sub> -Al-Al	146.28(9)-147.77(0)
	P···P	338.54(6)	Faltung Al-Al	47.0
	Al···Al	294.94(7)	Faltung P-P	53.1

Der dominierende Beitrag dieser zugespitzten Winkel im Vergleich zu **5** wird durch den erhöhten sterischen Anspruch der neuen Donorliganden geleistet. Diese befinden sich wie in der vorherigen Verbindungen **5** in *cis*-Anordnung an dem Ring und sind nahezu coplanar zueinander. Daneben trägt auch die stärkere  $\sigma$ -Donorfähigkeit des IPr- bzw. BImY-Liganden dazu bei. Gemäß der von HAALAND gesammelten Erkenntnisse findet eine Verzerrung eines trigonal planar umgebenen Metallatoms ( $120^\circ$ ) in Richtung einer tetraedrischen Koordination ( $109.5^\circ$ ) statt, sobald dieses durch einen Liganden koordiniert wird. Die Stärke dieser Verzerrung korreliert mit der Donorstärke des Liganden.<sup>[190]</sup> Jedoch wird dieser Effekt durch die hier vorliegende Ringspannung begrenzt und kann nicht direkt mit der Winkeländerung an monomeren Addukten verglichen werden. Die leicht erhöhten P-Al-Bindungslängen sowie die signifikant längeren Al-H-Bindungen unterstützen diese Theorie. An dieser Stelle besteht keine Vergleichsmöglichkeit mit Literaturwerten, da zum Zeitpunkt dieser Arbeit noch keine, durch Carbene endocyclisch stabilisierten, Ringsysteme auf Triel/Pnikogen-Basis bekannt sind. Anhand der, im Vergleich zu literaturbekannten monomeren [(NHC)AlR<sub>3</sub>]-Addukten ähnlich langen, C<sub>NHC</sub>-Al-Bindung können IPr respektive BImY in diesem Fall als starke Lewis-Basen bestätigt werden.<sup>7</sup> Die Anordnung der NHC-Liganden im Bezug auf die Al-Al-Bindungsachse fällt zudem mit C<sub>NHC</sub>-Al-Al-Winkeln von gemittelten  $146.3^\circ$  für **6** respektive  $147.0^\circ$  für **7** deutlich flacher aus als in der Trimethyla-

<sup>7</sup>Die Länge der C<sub>NHC</sub>-Al-Bindung beträgt in **6** im Mittel 205.4 pm (in **7** gemittelt 207.4 pm) und in den freien Addukten [(IMes)Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] = 206.0 pm, [(IMes)AlH<sub>3</sub>] = 203.4 pm, [(IDipp)Al*n*Bu<sub>3</sub>] = 211.8 pm, [(IMes)AlI<sub>3</sub>] = 203.5 pm und [(IPr)AlMe<sub>3</sub>] = 206.2 pm.<sup>[206–209]</sup>

minkoordinierten Verbindung **5** mit 135.0°.

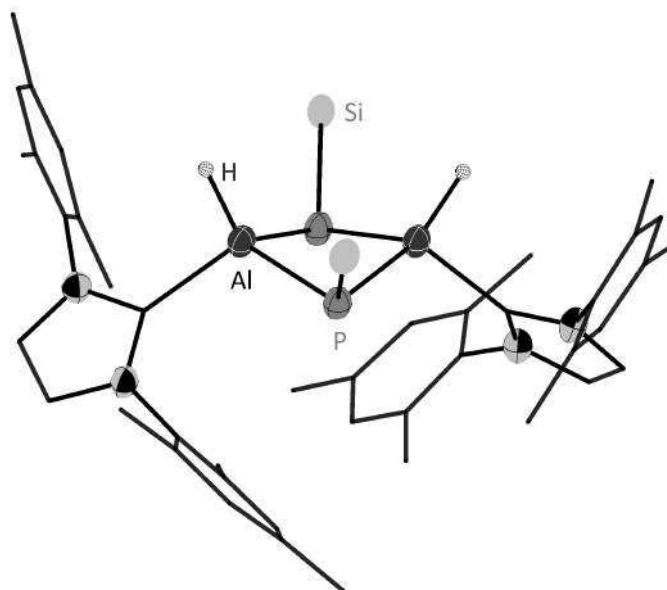
Bei Betrachtung der Al-H-Wasserstoffatome zeigt sich im Falle des IPr-Adduktes **6** in dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kein relevanter Shift zu dem  $\text{Me}_3\text{N}$ -Komplex **5**. Auch hier ist ein breites Signal bei 4.52 ppm zu beobachten. In dem IR-Spektrum dagegen ist die Al-H-Bande bei  $1768\text{ cm}^{-1}$  auszumachen, was einen signifikanten Unterschied zu **5** ( $1825\text{ cm}^{-1}$ ) darstellt. Ähnlich verhält sich das BImY-Addukt **7** mit  $1782\text{ cm}^{-1}$ , jedoch zeigt dieses in dem entsprechenden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eine deutliche Tieffeldverschiebung zu einem breiten Singulett bei 5.22 ppm. Die Längen der Al-H-Bindungen sind in beiden Fällen nahezu identisch und um etwa 5 pm elongiert gegenüber **5**. Für den starken Tieffeldshift in Verbindung **6** konnte bis *dato* keine Erklärung gefunden werden.

Weitere Unterschiede zu **5** zeigen sich in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren, in denen die Signale der Phosphoratome mit einer deutlichen Hochfeldverschiebung bei -313.7 ppm (**6**) sowie -310.1 ppm (**7**) jeweils ein Singulett bilden. Aufgrund der besseren elektronischen Sättigung der Aluminiumatome durch die NHCs war dies ein zu erwartender Effekt. Ebenso erwartungsgemäß ist die tetraedrische Umgebung der Phosphoratome, wobei das freie Elektronenpaar erneut, gemäß VSEPR und wie bereits in **5** beobachtet, den größten Raum für sich beansprucht. Dabei ordnen sich die Silylsubstituenten, bei Betrachtung entlang der P-P-Achse, in **6** mit dem maximal möglichen Abstand beider *tert*-Butylgruppen gestaffelt zueinander an, während sie im Falle von **7** ekliptisch vorliegen.

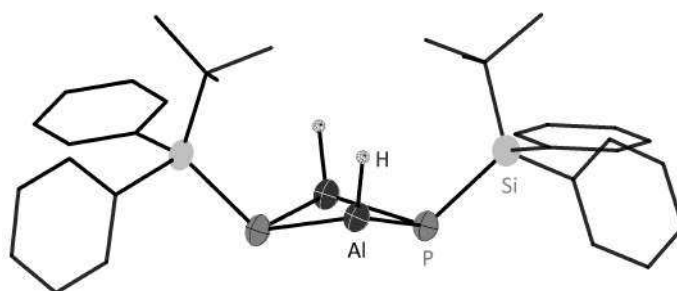
### 3.2.3 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{IMes})\text{HAlPSi}t\text{BuPh}_2]_2$ (**8**)

Während die oben genannten Ringsysteme **6** und **7** NHCs mit geringem sterischen Anspruch beinhalten, ist es auch möglich, den Trimethylaminliganden durch größere *N*-Heterocyclische Carbene wie IMes zu substituieren. Auf diesem Wege kann die Verbindung  $[(\text{IMes})\text{HAlPSi}t\text{BuPh}_2]_2$  **8** erhalten werden. Diese kristallisiert als farblose Plättchen in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei FE/EZ. Zwar ist auch hier der gefaltete Vierring vorhanden, jedoch in abgeschwächter Form, wie sich in Abbildung 3.14 und 3.15 erkennen lässt. Hier ist eine geteilte Darstellung mit jeweils ausgeblendeten Silyl- bzw. NHC-Substituenten gewählt worden, um eine bessere Übersicht gewährleisten zu können. Die Faltung des Rings ist mit  $29.4^\circ$  (Al-Al-Achse) bzw.  $33.4^\circ$  (P-P-Achse) weniger stark ausgeprägt als in den beiden Derivaten **6** und **7**.

Zudem ist die Abstoßung zwischen den Substituenten aufgrund deren Größe so stark, dass keine coplanare Anordnung beider IMes-Liganden zueinander möglich ist. Bei Betrachtung entlang der Al-Al-Achse sind sie um  $64.4^\circ$  gegeneinander verdrillt. Ungewöhnlich ist zudem, dass die Silylgruppen in einer Position angeordnet sind, in der beide *tert*-Butyleinheiten direkt zueinander zeigen. Dies war bei den bisher beschriebenen Cyclen **5-7**



**Abbildung 3.14:** Molekülstruktur von **8** im Kristall mit ausgeblendeten organischen Gruppen an den Silylsubstituenten.



**Abbildung 3.15:** Molekülstruktur von **8** im Kristall mit ausgeblendeten NHC-Substituenten, um 90° gedreht.

**Tabelle 3.8:** Ausgewählte Atomabstände, Bindungslängen und -winkel von Verbindung **8**.

Atomabstände und Bindungslängen /pm			Bindungswinkel /°	
P-Al	237.25(1)-238.65(1)		P-Al-P	95.13(4)-95.40(4)
Al-H	150.10(3)-150.28(2)		Al-P-Al	80.27(4)-80.55(3)
C <sub>NHC</sub> -Al	209.76(3)-211.68(4)		Si-P-Al	110.11(4)-116.05(5)
P-Si	223.92(1)-225.08(1)		C <sub>NHC</sub> -Al-Al	140.58(3)-142.61(6)
P...P	351.22(1)		Faltung Al-Al	29.4
Al...Al	306.88(1)		Faltung P-P	33.4

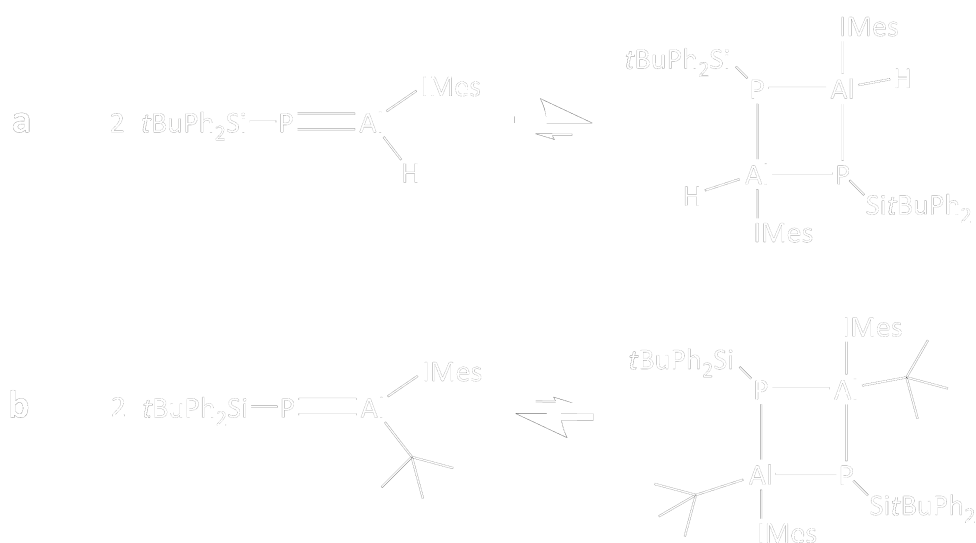
nicht der Fall und bestätigt den hohen Raumbedarf der IMes-Liganden. Der Platzmangel in und um den Ring herum hat Einfluss auf fast alle strukturellen Parameter. Es kommt zu Verlängerungen der endocyclischen Al-P-Bindungen sowie zu den exocyclischen IMes-Liganden. Vor allem bei letzteren beruht diese Elongation der C<sub>NHC</sub>-Al-Bindung auf dem sterischen Anspruch der IMes-Liganden, da sie elektronisch ähnlich starke  $\sigma$ -Donoren wie IPr und BImY sind.<sup>8</sup> Gleichzeitig findet eine Verkürzung der Al-H-Bindung statt. Das entsprechende Signal im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erfährt einen schwachen Hochfeldshift verglichen mit den beiden vorherigen Verbindungen **6** sowie **7** und befindet sich bei 4.25 ppm. Dies lässt sich auf die weniger stark gefaltete Ringstruktur zurückführen. Parallel dazu verschiebt sich im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum das Singulett in Richtung des Hochfeldes mit einer chemischen Verschiebung von 316.9 ppm. Die Phosphoratome sind, inklusive des freien Elektronenpaares, weiterhin verzerrt tetraedrisch umgeben trotz der sterisch bedingten Bindungslängen- und Bindungswinkeländerung sowie der zunehmenden Planarisierung des Cyclus. Hier zeigt sich lediglich eine geringe Verlängerung der Si-P-Bindung.

### Weitere Erhöhung des sterischen Anspruchs

Anknüpfend an die Beobachtungen von Verbindung **8** sollte im Folgenden untersucht werden, wie sich eine weitere Erhöhung des sterischen Anspruchs auf das Ringsystem auswirkt. Beispielsweise mittels Substitution der Aluminium-gebundenen Wasserstoffatome durch *tert*-Butylgruppen. Für dieses System wurden quantenchemische Berechnungen durch die Arbeitsgruppe FRENKING an der Philipps-Universität Marburg durchgeführt.<sup>[216]</sup> Bestimmt wurden Gesamtbindungsenergien der in Schema 3.4 dargestellten Spezies für das Gleichgewicht zwischen zwei monomeren Spezies sowie dem viergliedrigen Cyclus. Während im Fall der H-Substitution **a** der Dimerisierungsprozess mit -37.7 kcal/mol begünstigt ist, so liegt das Dimer im Falle der *tert*-Butylsubstitution mit +17.6 kcal/mol oberhalb der Monomere.<sup>9</sup> Folglich wäre dies eine Möglichkeit, ein NHC-stabilisiertes Monomer mit einer Al=P-Doppelbindung zu erhalten. Bis zum aktuellen Zeitpunkt war es weder möglich, den *tert*-Butyl-funktionalisierten, NMe<sub>3</sub>-stabilisierten Komplex noch gut geeignete Vorläufer oder die Zielverbindung, darzustellen.

<sup>8</sup>Der berechnete TEP für IMes beträgt 2050.5 cm<sup>-1</sup> und liegt damit sehr nahe bei den beiden kleineren Derivaten IPr (2051.5 cm<sup>-1</sup>) und BImY (2054.0 cm<sup>-1</sup>).<sup>[210]</sup> Mithilfe des von NOLAN und CAVALLO eingeführten *percent buried volume* %V<sub>bur</sub> kann der sterische Anspruch verwendeter NHCs unter Verwendung der SambVca (Salerno molecular buried volume calculation) Software bestimmt werden.<sup>[136,211,212]</sup> Es beträgt bei einem Abstand von 2.0 Å an einem [(NHC)AuCl] – Komplex fuer IMes 36.5 % und fuer IPr 27.4 %, respektive 27.9 % fuer BImY .<sup>[137,213–215]</sup>

<sup>9</sup>Die Berechnung der thermodynamischen Energien des Dimerisierungsprozesses wurden mit dem GGA-Funktional BP86 und dem def2-SVP Basissatz durchgeführt.<sup>[7,8,217,218]</sup>

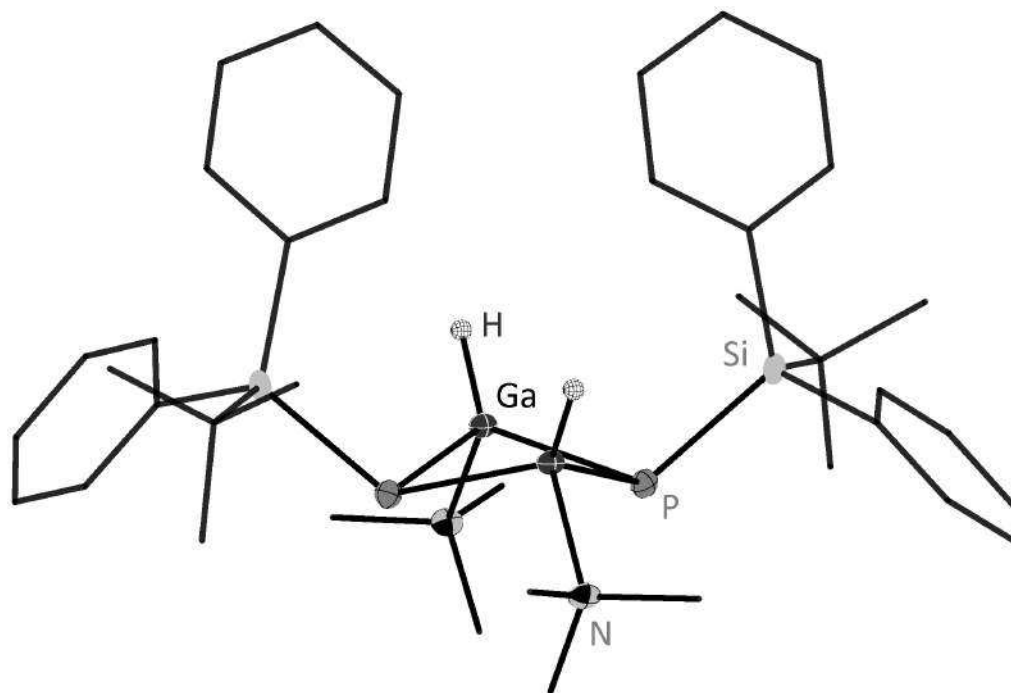


**Schema 3.4:** Gleichgewicht zwischen monomerer und dimerer Spezies für die Wasserstoffsubstituierte Verbindung (a), sowie für die *tert*-Butylsubstituierte Verbindung (b). In a liegt das Gleichgewicht auf der Seite der cyclischen Verbindung während es in b auf der Seite des Monomers liegt.

### 3.2.4 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Me}_3\text{N})\text{HGaPSi}^t\text{BuPh}_2]_2$ (9)

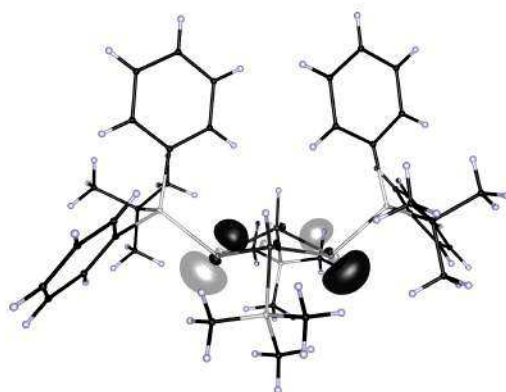
Die Darstellung solcher *butterfly*-artigen Ringsysteme lässt sich auf das höhere Analogon Gallium übertragen. Ausgehend von  $[(\text{Me}_3\text{N})\text{GaH}_3]$  kann auf dem gleichen Reaktionspfad wie in dem oben genannten  $\text{Me}_3\text{N}$ -Komplex 5 die Verbindung  $[(\text{Me}_3\text{N})\text{HGaPSi}^t\text{BuPh}_2]_2$  9 erhalten werden. Sie kristallisiert aus einem Toluol/Ether-Gemisch in Form farbloser Blöcke in der orthorhombischen Raumgruppe *Fdd2* mit acht FE/EZ.

Die strukturellen Ähnlichkeiten zu dem Aluminium-basierten Pendant sind beträchtlich. Die Faltung des Rings ist mit  $37.5^\circ$  entlang der Ga-Ga-Achse respektive  $42.8^\circ$  entlang der P-P-Achse leicht verstärkt, während die Abstände der Phosphoratome zueinander mit 342.9 pm, genauso wie jene der beiden Metallatome mit  $\text{Ga} \cdots \text{Ga} = 296.8$  pm, kaum von 5 abweichen. Bemerkenswert sind zudem die endocyclischen P-Ga-Bindungslängen, die im Vergleich zu dem  $\text{Al}_2\text{P}_2$ -Ring aus Verbindung 5 nur um 0.5 pm verlängert sind. Dies bestätigt die hohe Ähnlichkeit zwischen den beiden Metallatomen. Erkennbare Unterschiede werden bei der Koordination durch den Donor Trimethylamin sichtbar. Dessen Bindungslänge zu den Galliumatomen ist mit 209.8 pm elongiert, was eine geringfügig schlechtere elektronische Absättigung indiziert. Hier ist der, nach dem HSAB-Prinzip<sup>[219–221]</sup> weichere Charakter des Galliumatoms nachteilig bei der Lewis-Säure/Base-Wechselwirkung mit dem härteren Stickstoff.

Abbildung 3.16: Molekülstruktur von **9** im Kristall.Tabelle 3.9: Ausgewählte Atomabstände, Bindungslängen und -winkel von Verbindung **9**.

Atomabstände und Bindungslängen /pm		Bindungswinkel /°	
P-Ga	233.56(1)-234.62(1)	P-Ga-P	94.17(5)
Ga-H	141.46(4)	Ga-P-Ga	78.68(4)
Ga-N	209.84(3)	Si-P-Ga	109.78(5)-116.19(2)
P-Si	222.17(2)	N-Ga-Ga	134.44(3)
P...P	342.86(2)	Faltung Ga-Ga	37.5
Ga...Ga	296.78(7)	Faltung P-P	42.8

Gleichzeitig findet eine signifikante Verkürzung der Bindung zu dem Wasserstoffatom auf 141.5 pm statt. Dies ist sogar kürzer als die kürzesten Ga-H-Bindungen vergleichbarer, literaturbekannter Amin- bzw. NHC-stabilsierter Addukte, was durch eine entsprechend hypsochrom verschobene IR-Bande bei  $1865\text{ cm}^{-1}$  bekräftigt wird.<sup>10</sup> Letztlich zeigt auch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eine Übereinstimmung mit diesen Beobachtungen durch ein breites Singulett bei 5.53 ppm, das deutlich tieffeldverschoben gegenüber dem aus **5** oder verwandten Gallanen ( $[(\text{PCy}_3)\text{GaH}_3]$ : 4.32 ppm,  $[(\text{IMes})\text{GaHBr}_2]$ : 5.30 ppm) ist.<sup>[170,226]</sup> Wie bei vielen metallgebundenen Hydriden ist die Ursache der Signalbreite im Quadrupolmoment der Galliumkerne ( $^{69}\text{Ga}/^{71}\text{Ga}$ ;  $I = 3/2$ ) zu finden. Diese fällt mit  $\Delta\nu_{1/2} = 25\text{ Hz}$  jedoch nicht so stark aus wie in **5**. Trotz der Nachbarschaft zu einem Quadrupolmetall ist es bemerkenswert, dass im entsprechenden  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum eine  $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung mit 8.2 Hz über das Gallium hinweg zu dem Wasserstoffatom sichtbar ist und das Signal bei -241.3 ppm zu einem Triplett aufspaltet. Hier ist die höhere Elektronegativität des Galliums zu bemerken, die diese signifikante Tieffeldverschiebung um 55 ppm im Vergleich zu **5** verursacht.<sup>[193]</sup> Während die elektronischen Eigenschaften variieren, kann für beide Aminverbindungen **5** und **9** eine Isostrukturalität konstatiert werden. Neben den bereits erwähnten Ähnlichkeiten (*vide supra*) ordnen sich auch die Silylgruppen in gleicher Weise, mit entgegengesetzt ausgerichteten *tert*-Butylgruppen, an. Die verzerrt tetraedrische Umgebung der Phosphoratome bleibt weiterhin bestehen, wobei das *lone pair* als HOMO einen Teil davon darstellt (Abb. 3.17).



**Abbildung 3.17:** HOMO von **9** mit 0.08 Bohr<sup>3</sup> auf dem def2-TZVPP-Level.<sup>[6–9]</sup>

<sup>10</sup>Hier sind die beiden Verbindungen  $[(\text{PhCH}_2\text{Me}_2\text{NGaH}_3)]$  mit 144 pm sowie  $[(\text{IDipp})\text{GaH}_3]$  mit 146 pm zu nennen.<sup>[199,222]</sup> Im Bereich der IR-Spektroskopie liegt die Bande von **9** mit  $1865\text{ cm}^{-1}$  über dem was aus analogen Gallanen wie  $[(\text{IMes})\text{GaH}_3]$  ( $1780\text{ cm}^{-1}$ ) oder  $[(\text{I}^i\text{PrMe})\text{GaH}_3]$  ( $1775\text{ cm}^{-1}$ ) bekannt ist.<sup>[223,224]</sup> Lediglich jene Gallane die noch stark elektronegative Substituenten beinhalten, wie bspw.  $[(\text{IMes})\text{GaHCl}_2]$  ( $1917\text{ cm}^{-1}$ ) oder  $[(\text{IMes})\text{GaH}_2\text{I}]$  ( $1863\text{ cm}^{-1}$ ), weisen so hohe Werte auf.<sup>[222,225]</sup>



### 3.2.5 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{IPr})\text{HGaPSitBuPh}_2]_2$ (**10**) und $[(\text{BImY})\text{HGaPSitBuPh}_2]_2$ (**11**)

Analog zu den in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Addukten mit kleineren NHCs kann auch der Trimethylaminligand von Verbindung **9** auf diese Weise substituiert werden und gewährt Zugang zu den IPr- bzw. BImY-Addukten **10** und **11**. Ersteres kristallisiert isotyp zu der Aluminiumverbindung **6** in der Raumgruppe *Pbca* mit ebenfalls 8 FE/EZ. Gleiches gilt für das BImY-Addukt, das ebenfalls isotyp zu seinem Aluminiumanalogon in der Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/n* mit vier FE/EZ kristallisiert. Diese Ähnlichkeiten setzen sich auf molekularer Ebene fort, wo neben der Struktur des Ringsystems auch die Anordnung der Silylgruppen respektive der NHC-Liganden nahezu identisch ist (Abb. 3.18 und 3.19). Die Faltungen beider Ringe sowie die Metall-Phosphor-Bindungslängen nehmen erwartungsgemäß gegenüber den Aluminiumverbindungen, aufgrund des größeren Ionenradius der Galliumatome, in geringem Maße zu. Die Elongation der Bindungen beträgt etwa 1-3 pm, während die Faltung um 1.2-2.4° zunimmt. Ähnlich unauffällig verhalten sich die übrigen strukturellen Parameter, die daher an dieser Stelle nicht weiter erläutert werden.

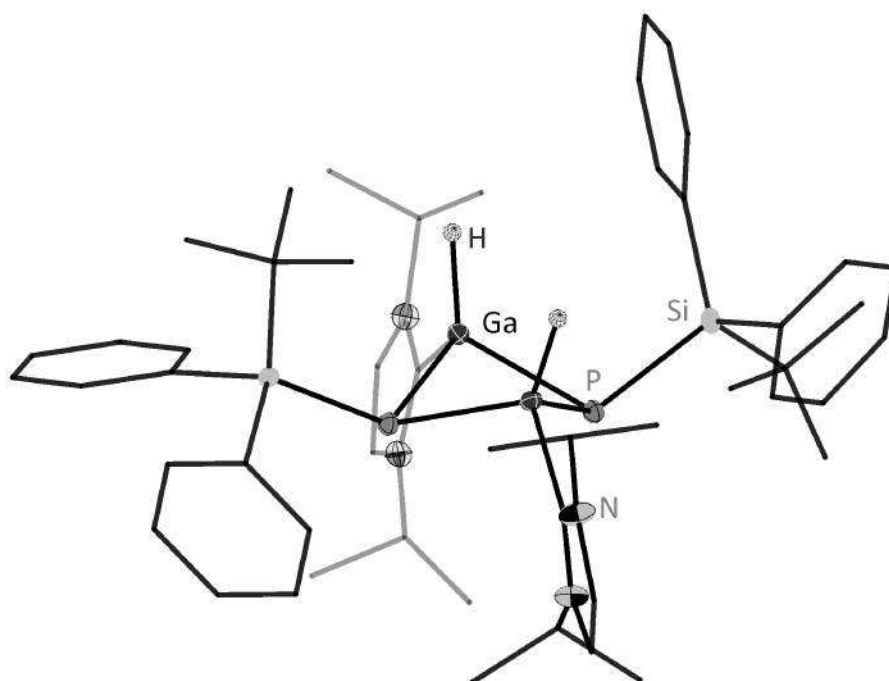


Abbildung 3.18: Molekülstruktur von **10** im Kristall.

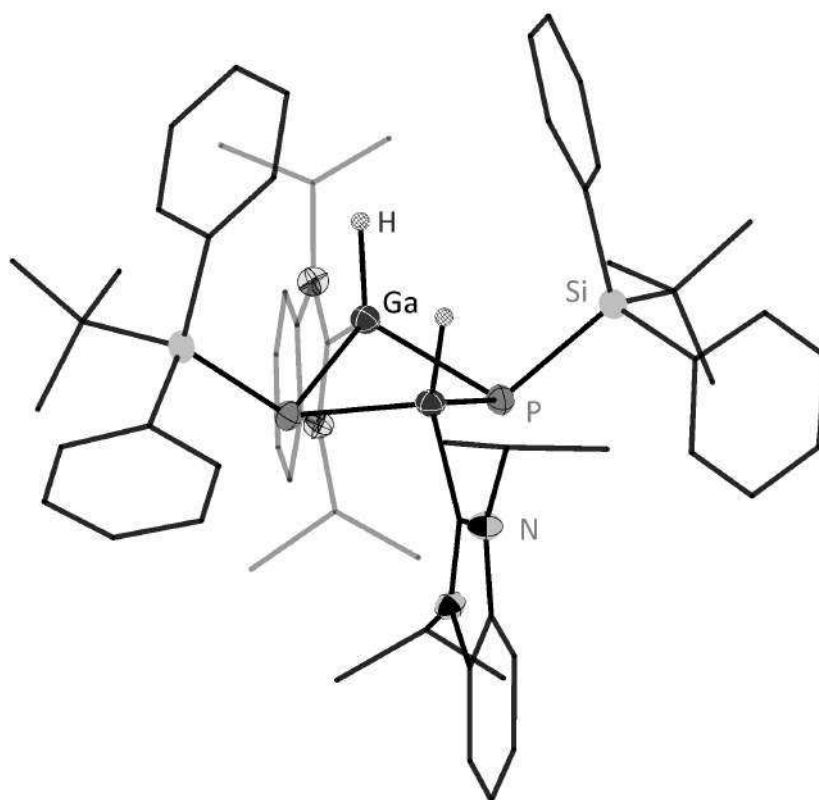


Abbildung 3.19: Molekülstruktur von **11** im Kristall.

Tabelle 3.10: Ausgewählte Atomabstände, Bindungslängen und -winkel von Verbindung **10** und **11**.

Atomabstände und Bindungslängen /pm			Bindungswinkel /°	
<b>10</b>	P-Ga	236.57(8)-238.01(8)	P-Ga-P	87.62(3)-88.07(3)
	Ga-H	151.30(2)-153.95(3)	Ga-P-Ga	79.11(2)-79.32(2)
	C <sub>NHC</sub> -Ga	205.93(2)-205.95(2)	Si-P-Ga	109.76(3)-121.85(3)
	P-Si	221.15(9)-221.43(9)	C <sub>NHC</sub> -Ga-Ga	145.34(0)-147.02(3)
	P...P	328.54(9)	Faltung Ga-Ga	51.6
	Ga...Ga	301.94(6)	Faltung P-P	55.5
<b>11</b>	P-Ga	236.88(2)-237.31(1)	P-Ga-P	89.57(4)-89.67(4)
	Ga-H	146.19(4)-157.90(5)	Ga-P-Ga	78.51(4)-78.56(4)
	C <sub>NHC</sub> -Ga	207.85(4)-208.70(4)	Si-P-Ga	103.67(5)-113.41(5)
	P-Si	220.90(2)-221.52(1)	C <sub>NHC</sub> -Ga-Ga	145.36(1)-147.97(1)
	P...P	334.33(2)	Faltung Ga-Ga	48.9
	Ga...Ga	300.26(2)	Faltung P-P	53.7

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sind die Galliumgebundenen Wasserstoffatome bei 5.27 ppm (**10**) und 5.51 ppm (**11**) zu finden. Die chemischen Verschiebungen beider Signale sind der Trimethylamin-stabilisierten Ausgangsverbindung **9** (5.53 ppm) sehr ähnlich und auch die Signalbreite nimmt nur geringfügig ab (beide Verbindungen  $\Delta\nu_{1/2} = 17$  Hz im vgl. zu **9** mit  $\Delta\nu_{1/2} = 25$  Hz). Die metallgebundenen Wasserstoffatome aller drei Galliumbasierten Cyclen sind damit um etwa 1 ppm tieffeldverschoben gegenüber den Aluminiumderivaten, wobei das BImY-Addukt **7** mit 5.22 ppm eine bisher nicht erklärbare Ausnahme darstellt. Die entsprechenden Banden der Al-H-Schwingung in den IR-Spektren können bei  $1805\text{ cm}^{-1}$  (**10**) respektive  $1825\text{ cm}^{-1}$  (**11**) ausgemacht werden, womit sie eine schwache bathochrome Verschiebung gegenüber dem Vorläufer **9** ( $1865\text{ cm}^{-1}$ ) aufweisen.

In den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren zeigt die IPr-Verbindung **10** ein Singulett bei -276.7 ppm. Unterdessen ist für das BImY-Addukt **11** ebenfalls ein Singulett bei sehr ähnlichen -272.4 ppm zu erkennen. Beide Signale weisen eine, trotz der Nachbarschaft zu Metallatomen mit Quadrupolmoment, unerwartet geringe Breite auf und im Gegensatz zu Verbindung **5** ist hier keine  $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung zu beobachten. Für beide gilt ein Tieffeldshift, der schon zwischen den beiden Trimethylaminaddukten **5** und **9** beobachtet und beschrieben wurde (*vide supra*). Auffällig ist an dieser Stelle, dass der Unterschied der jeweiligen NHC-Addukte zu dem entsprechenden Trimethylaminaddukt für  $M = \text{Ga}$  deutlich größer ist als für  $M = \text{Al}$  (siehe Tabelle 3.11). Dies bestätigt die *N*-Heterocyclischen Carbene als bessere elektronische Stabilisatoren gegenüber einfachen tertiären Aminen, vor allem bei größeren und weicheren Ionen wie Gallium, wo die Härte des Aminliganden an seine Grenzen stößt.

**Tabelle 3.11:** Vergleich ausgewählter NMR-Signale der verschiedenen Addukte.

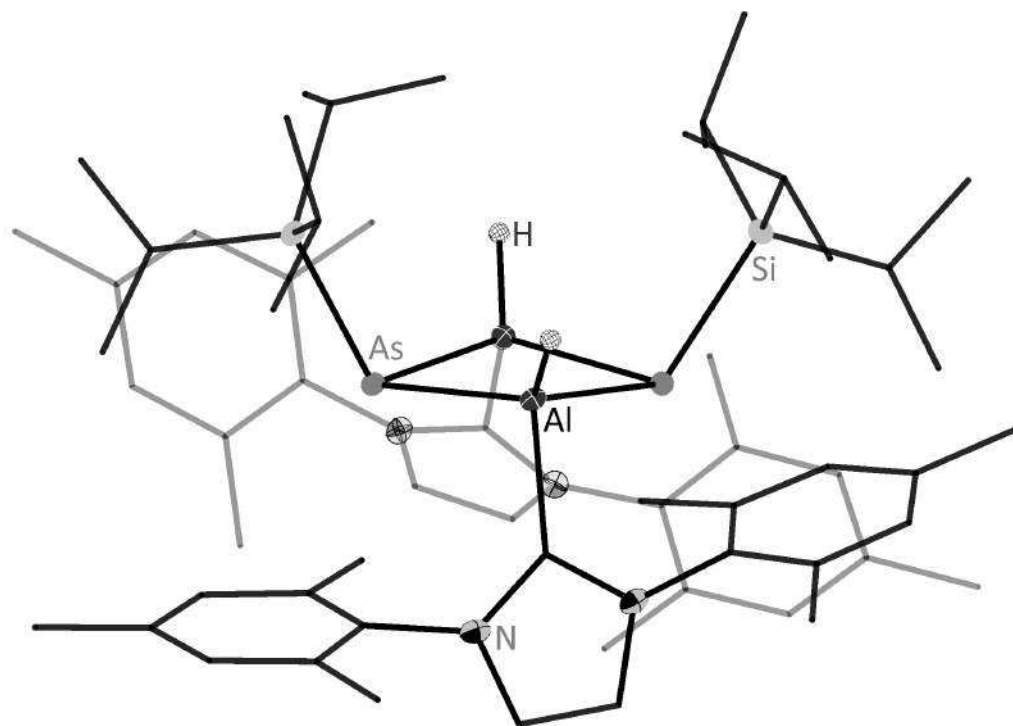
		$^1\text{H}$ -NMR /ppm	$^{31}\text{P}$ -NMR /ppm	Differenz zur $\text{Me}_3\text{N}$ -Verb. / $\Delta\text{ppm}$
$[(\text{Me}_3\text{N})\text{HAlPSitBuPh}_2]_2$	<b>5</b>	4.62	-296.8	—
$[(\text{IPr})\text{HAlPSitBuPh}_2]_2$	<b>6</b>	4.52	-313.7	16.9
$[(\text{BImY})\text{HAlPSitBuPh}_2]_2$	<b>7</b>	5.22	-310.1	13.3
$[(\text{IMes})\text{HAlPSitBuPh}_2]_2$	<b>8</b>	4.25	-316.9	20.1
$[(\text{Me}_3\text{N})\text{HGaPSitBuPh}_2]_2$	<b>9</b>	5.53	-241.3	—
$[(\text{IPr})\text{HGaPSitBuPh}_2]_2$	<b>10</b>	5.27	-276.2	34.9
$[(\text{BImY})\text{HGaPSitBuPh}_2]_2$	<b>11</b>	5.51	-272.4	31.0
$[(\text{IMes})\text{HGaPSitBuPh}_2]_2$	—	—	-263.4	22.1

Leider ist es bisher nicht gelungen Komplexe der anspruchsvolleren NHCs wie IMes oder IDipp in kristalliner Form zu erhalten um den Trend der Strukturaufweitung und eventuellen Monomerisierung, wie am Beispiel des IMes-Aluminiumkomplexes und dessen quantenchemischer Untersuchung festgestellt wurde (*vide supra*), weiter zu untersuchen. Jedoch konnte in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der entsprechenden Reaktionen ein Umsatz festgestellt werden. Basierend auf dem Aufspaltungsmuster sowie der chemischen Verschiebung dieser Signale kann davon ausgegangen werden, dass es sich ebenfalls um viergliedrige Ringe handelt, die durch Ligandensubstitution entstanden sind.

### 3.2.6 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{IMes})\text{HAlAsSiPr}_3]_2$ (**12**)

Die bisherigen Erkenntnisse der NHC-Substitution lassen sich auch auf die höheren Homologen des Phosphors übertragen. Hier haben DRIESS et al. mit dem Amin-Addukt  $[(\text{Me}_3\text{N})\text{HAlAsSiPr}_3]_2$  bereits den Vorläufer dargestellt und beschrieben,<sup>[44]</sup> welcher im Rahmen dieser Arbeit durch Ligandensubstitution mit dem *N*-Heterocyclischen Carben IMes in die Verbindung  $[(\text{IMes})\text{HAlAsSiPr}_3]_2$  (**12**) überführt werden konnte. **12** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1$  mit zwei FE/EZ und stellt einen von drei bekannten AlAs-Vierringen des Typs **II** mit freiem Elektronenpaar am Arsenatom dar, wobei er den größten sterischen Anspruch beinhaltet.<sup>[4]</sup> Der Vierring ist nahezu planar und weist wie die beiden literaturbekannten Verbindungen eine *cis*-Anordnung der jeweils gegenüberliegenden, gleichen Substituenten auf, bedingt durch deren Größe.

Die Faltungswinkel liegen bei lediglich  $12.6^\circ$  (Al-Al-Achse) respektive  $15.3^\circ$  (As-As-Achse), was zusammen mit den endocyclischen Winkeln von gemittelt  $100.6^\circ$  (As-Al-As) sowie  $78.5^\circ$  (Al-As-Al) eine, entlang der As-As-Achse gestreckte, Raute ergibt. Die sterisch wenig anspruchsvollen *iso*-Propylgruppen mit geringer Rotationsbarriere ermöglichen es den IMes-Liganden, sich ohne größere Verdrillung anzuordnen. Diese ist deutlich geringer als in der analogen Phosphorverbindung **8**, wobei die Vergleichbarkeit aufgrund eines anderen Pnikogens sowie unterschiedlicher Silylsubstituenten nur bedingt gegeben ist. Im Vergleich zu dem Trimethylamin-stabilisierten Edukt<sup>[44]</sup> sind die Al-As-Bindungslängen im Mittel um 1.7 pm elongiert, während sich die entsprechenden Winkel aufgrund der zugenommenen Planarisierung um  $2.4^\circ$  (Al-As-Al) geweitet haben. Die Winkel um die Aluminiumatome sind gleich geblieben, ebenso die Al-H-Abstände. NMR-Spektroskopisch reiht sich das Al-H-Wasserstoffatom mit einer Verschiebung von 4.57 ppm zwischen den bereits beschriebenen Vierringen und hochfeldverschoben gegenüber den Galliumbasierten Verbindungen ein. Auch hier ist eine starke Verbreiterung des Signals aufgrund des koppelnden  $^{27}\text{Al}$ -Kerns zu beobachten.

Abbildung 3.20: Molekülstruktur von **12** im Kristall.**Tabelle 3.12:** Ausgewählte Atomabstände, Bindungslängen und -winkel von Verbindung **12**.

Atomabstände und Bindungslängen /pm		Bindungswinkel /°	
As-Al	245.04(10)-247.57(10)	As-Al-As	100.29(4)-100.94(4)
Al-H	154.01(35)-158.78(48)	Al-As-Al	78.51(3)-78.57(3)
C <sub>NHC</sub> -Al	209.03(36)-210.96(40)	Si-As-Al	104.83(4)-115.92(4)
As-Si	234.77(11)-234.86(10)	C <sub>NHC</sub> -Al-Al	123.98(10)-130.50(10)
As···As	378.94(6)	Faltung Al-Al	37.5
Al···Al	311.71(12)	Faltung As-As	42.8

### 3.2.7 Variation der Sterik und Funktionalisierung

Basierend auf der erlangten Erkenntnis, dass ein hoher sterischer Druck der Substituenten die Planarisierung der Vierringe des Typs **II** begünstigt sowie die Monomerisierung wahrscheinlicher macht, wurden Versuche unternommen die Substituenten räumlich anspruchsvoller zu gestalten. Einer dieser Wege führte zu einer Variation des verwendeten Silylphosphans. Da das bisher verwendete *tert*-Butyldiphenylsilylphosphan bereits große Gruppen trägt und synthetisch gut zugänglich ist, war die Wahl eines größeren Restes schwierig.

In einem kleinen Ansatz wurde daraufhin das Gallan Addukt  $[(\text{Me}_3\text{N})\text{GaH}_3]$  mit dem nächst größeren  $t\text{Bu}_2\text{PhSiPH}_2$  gemäß des bisherigen Synthesewegs versetzt. Jedoch bildete sich entgegen der Erwartungen keine zu den Verbindungen **5** bzw. **9** analoge Ringstruktur, sondern es entstand unter Abspaltung von Wasserstoff sowie des Trimethylamins die Heterocubanverbindung  $[\text{HGaPSi}t\text{Bu}_2\text{Ph}]_4$  **13**.

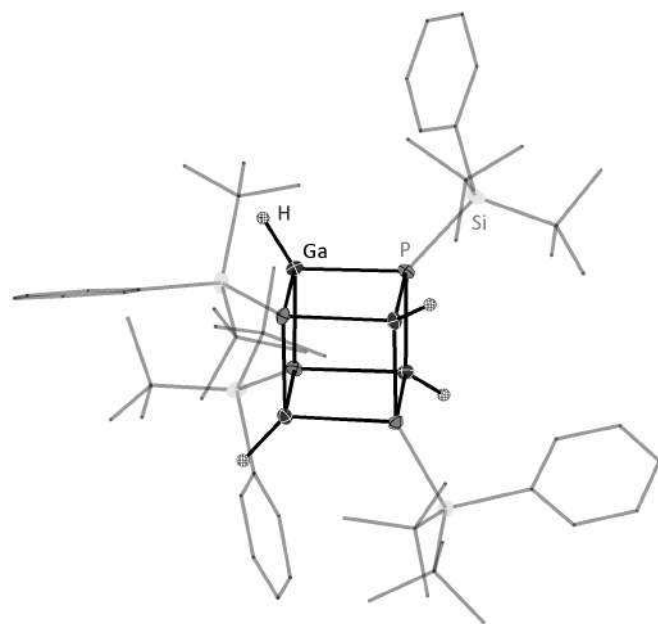


Abbildung 3.21: Molekülstruktur von **13** im Kristall.

Tabelle 3.13: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **13**.

Bindungslängen /pm	
P-Ga	240.12(7)-240.84(8)
Ga-H	132.41(30)
P-Si	225.31(11)
Bindungswinkel /°	
P-Ga-P	91.15(3)-91.31(3)
Ga-P-Ga	88.68(3)-88.83(3)
Si-P-Ga	123.06(4)-128.78(4)

Die Verbindung kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe  $I\bar{4}$  mit 2 FE/EZ und weist einen sehr regelmäßigen Kubus als Grundgerüst auf, dessen Innenwinkel mit  $88.7\text{--}91.3^\circ$  nur wenig vom Ideal abweichen. An dieser Stelle wird auf eine genauere Strukturbeschreibung verzichtet, da sie keine bemerkenswerten Auffälligkeiten zeigt. Zudem erwies sich die Aufreinigung und weitere Analytik als schwierig, sodass mit Ausnahme eines  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums keine weitere Analytik möglich war. Jedoch macht diese Reaktion deutlich, dass das verwendete Silylphosphan sterisch zu anspruchsvoll und im selben Zuge das Trimethylamin zu schwach gebunden ist, was zu der Bildung dieses Tetramers führt.

Um zumindest der schwachen Donor-Wechselwirkung entgegen zu wirken und mit dem Ziel, eine bessere Ausgangsbasis für Funktionalisierungen des Gallan-Vorläufers zu erhalten, wurden alternative  $[(\text{L})\text{GaH}_3]$ -Komplexe in Betracht gezogen. Während die Komplexe der einfachen tertiären Amine wie  $[(\text{Me}_3\text{N})\text{GaH}_3]$  sowie höhere Derivate meist temperaturlabil und zu reaktiv sind um einen Austausch der Wasserstoffatome gegen andere Substituenten zu ermöglichen,<sup>[227]</sup> ist eine Synthese der Ringe direkt aus den  $[(\text{NHC})\text{GaH}_3]$ -Verbindungen aufgrund zu geringer Reaktivität nicht realisierbar. Als Mittelweg fiel die Wahl auf Dimethylaminopyridin (DMAP) als Liganden, welches einerseits ein besserer Donor als Trimethylamin ist, aber gleichzeitig schwächer koordiniert als NHCs und somit spätere Substitutionen möglich sind.

Basierend darauf wurde frisch dargestelltes  $\text{LiGaH}_4$  mit äquimolaren Mengen des  $\text{DMAP}\cdot\text{HCl}$ -Salzes versetzt und nach entsprechender Aufreinigung konnten aus Benzol farblose Kristalle der gewünschten Verbindung  $[(\text{DMAP})\text{GaH}_3]$  (**14**) erhalten werden, die im Rahmen dieser Arbeit erstmalig kristallographisch vermessen sowie spektroskopisch charakterisiert werden konnten. Verbindung **14** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pbca$  mit acht FE/EZ.

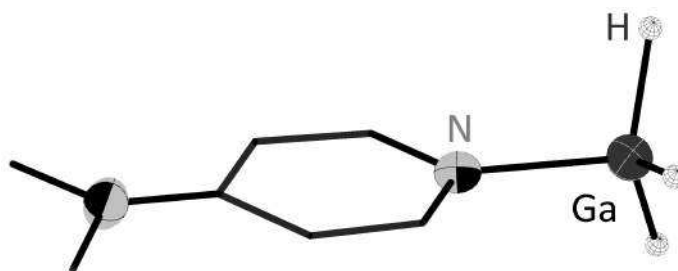


Abbildung 3.22: Molekülstruktur von **14** im Kristall.

Aus struktureller Sicht weist **14** keine unerwarteten Auffälligkeiten auf. Die N-Ga-Donorbindung ist mit  $202.4\text{ pm}$  kürzer als in ähnlichen Amin- $\text{GaH}_3$ -Komplexen, während die Ga-H-Bindung mit einer IR-Bande von  $\nu(\text{Ga-H}) = 1810\text{ cm}^{-1}$  wiederum vergleichbare

Werte aufweist.<sup>11</sup> Chemisch zeigt sich jedoch ein deutlicher Unterschied zu dem Trimethylamingallan [(Me<sub>3</sub>N)GaH<sub>3</sub>]. Während dieses sehr bereitwillig mit dem Silylphosphan zu viergliedrigen Ringen reagiert, weist [(DMAP)GaH<sub>3</sub>] eine unerwartete Inertheit auf und kann selbst bei hohen Temperaturen nicht zur Reaktion gebracht werden. Gleiches gilt für Versuche zur Substitution der Ga-H-Wasserstoffatome. Hier konnte weder mittels Hydrogallierung durch Ethan-/Ethinderivate, noch über Reaktionen mit Säuren/Basen eine zielführende Umsetzung ausgemacht werden. Dies positioniert das [(DMAP)GaH<sub>3</sub>] in der Nähe der ähnlich unreaktiven NHC-Gallane und macht es unbrauchbar als Ersatz für das labile Trimethylamingallan. Bis zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit konnte keine passable Alternative als GaH<sub>x</sub>-Vorläufer gefunden werden.

### 3.2.8 Zusammenfassung des Kapitels

Die Darstellung der, durch Trimethylamin exocyclisch stabilisierten, Verbindungen [(Me<sub>3</sub>N)HMPSi<sup>t</sup>BuPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**5**: M = Al, **9**: M = Ga) hat hervorragende Vorläufer für weitere Umsetzungen mit stärkeren Lewis-Basen geliefert. Ausgehend davon konnten diverse viergliedrige Ringe mit *N*-Heterocyclischen Carbenen als Lewis-Base dargestellt und untersucht werden. Diese verdeutlichen sehr gut den Einfluss sterisch anspruchsvoller Substituenten auf die Ringstruktur. Daraus ergibt sich der Zusammenhang: Je größer das verwendete NHC, desto planarer wird der Cyclus. Dies kann im Falle einer Kombination von *tert*-Butylgruppen und großen Carbenen wie IMes sogar zu einer Spaltung des Rings und damit zur Ausbildung monomerer Spezies mit M=P-Doppelbindungsanteilen führen, was quantenchemische Rechnungen belegen konnten. In der Reaktion der Ausgangsverbindung [(Me<sub>3</sub>N)GaH<sub>3</sub>] mit einem primären Silylphosphan mit sehr großen Substituenten (H<sub>2</sub>PSi<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>Ph) erweist sich das verwendete Trimethylamin als Lewis-Base jedoch als ungeeignet, da die Bindung zu dem Metallatom zu schwach ist und in Folge dessen die Abspaltung des Liganden sowie die Tetramerisierung zu der Heterocubanstruktur **13** eintritt.

---

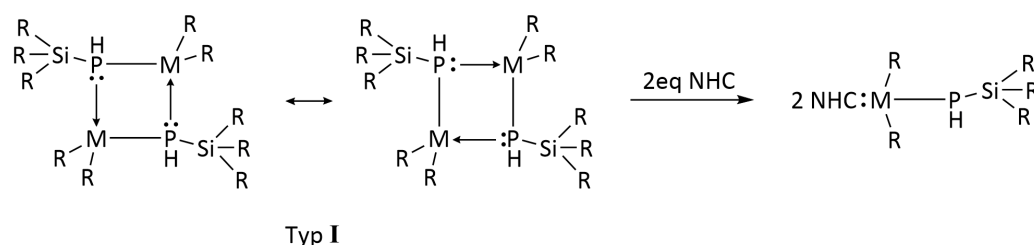
<sup>11</sup>Die meisten vergleichbaren Verbindungen weisen leicht längere N-Ga-Bindungen auf wie beispielsweise [(TMEDA)(GaH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit 209.4 pm, [(Quin)GaH<sub>3</sub>] mit 206.3 pm oder [(*t*BuH<sub>2</sub>N)GaH<sub>3</sub>] mit 205.8 pm. Die IR-Banden für die Ga-H-Streckschwingung liegen hier bei 1840 cm<sup>-1</sup> für [(TMEDA)(GaH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1810 cm<sup>-1</sup> für [(Quin)GaH<sub>3</sub>] und 1830 cm<sup>-1</sup> für [(*t*BuH<sub>2</sub>N)GaH<sub>3</sub>].<sup>[227,228]</sup>



### 3.3 Monomere NHC-stabilisierte 13/15 Verbindungen

#### 3.3.1 Theoretischer Hintergrund

Im vorherigen Kapitel wurden die Umsetzungen der exocyclisch stabilisierten Ringe des Typs **II** mit *N*-Heterocyclischen Carbenen beschrieben. Bei diesen findet lediglich eine Ligandensubstitution ohne tiefgreifende Veränderungen der Ringstruktur statt. Für die endocyclisch stabilisierten Derivate des Typs **I** aus Kapitel 3.1 führt die analoge Reaktion mit NHCs jedoch zu einer Ringspaltung und es können monomere Einheiten erhalten werden (Schema 3.5).



**Schema 3.5:** Schematische Darstellung der Ringspaltung durch *N*-Heterocyclische Carbene von Cyclen des Typs **I** (mit M = Al-In, R = org. Gruppe).

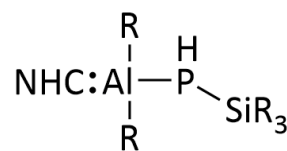
Die Grundlage dessen ist der simple Austausch der schwächeren Lewis-Base gegen eine stärkere. Wie bereits im letzten Kapitel beschrieben und durch viele Veröffentlichungen bestätigt, sind NHCs die stärkeren  $\sigma$ -Donoren, welche die in den Ringen des Typs **I** vorliegenden, intramolekularen Donor/Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen Phosphor und dem jeweiligen Metall auflösen und damit die dimeren Spezies spalten können.<sup>12</sup> Dieses Prinzip lässt sich auf nahezu alle Ringsysteme dieses Typs für ein sehr breites Spektrum an NHCs anwenden. Die erhaltenen monomeren Verbindungen weisen viele Gemeinsamkeiten aber auch elementspezifische Unterschiede auf. Dieses Kapitel widmet sich der Synthese, Charakterisierung und vor allem dem Vergleich dieser Verbindungen untereinander. Hierbei sollen die Trends dieser neuartigen Substanzklasse untersucht werden, unter anderem mit Hinblick auf geeignete Vorläufer für die später beschriebenen thermischen Untersuchungen. Zuletzt wird anhand eines Beispiels dargelegt, dass sich dieses Konzept ebenfalls auf die höheren Homologen des Phosphors ausweiten lässt.

<sup>12</sup>Während die NHCs, wie bereits in Kapitel 3.2.1 beschrieben, einen TEP-Wert von etwa 2050 cm<sup>-1</sup> aufweisen, liegen die meisten Phosphane im Bereich von 2060-2070 cm<sup>-1</sup>, mit dem prominenten Beispiel des PPh<sub>3</sub> von 2069 cm<sup>-1</sup>. [138,202,210,229,230]

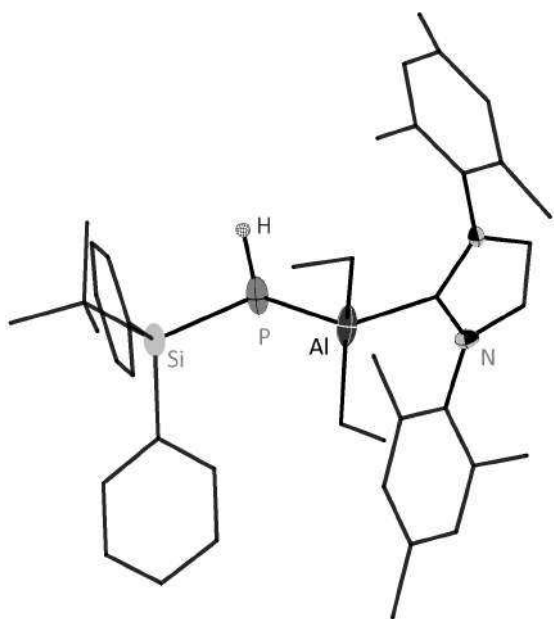
### 3.3.2 Verbindungen des Typs [(NHC)R<sub>2</sub>AlP(H)SiR'<sub>3</sub>]

Im ersten Teil dieses Kapitels soll mit den Komplexen des leichtesten Gruppe 13 Metalls begonnen werden, die allesamt die in Schema 3.6 dargestellte Struktur aufweisen. Die Synthese erfolgt in den meisten Fällen durch Umsetzung des *in situ* erzeugten Vierrings mit dem jeweiligen NHC. Dieser Syntheseweg hat sich erfolgreich etabliert, da, wie bereits in Kapitel 3.1.7 erwähnt, viele der Vierringe nicht als Feststoff oder Flüssigkeit in reiner Form isoliert werden können. Die monomeren Verbindungen wiederum lassen sich recht gut aus unpolaren Lösungsmitteln isolieren und aufreinigen.

Das erste Beispiel liefert die Verbindung [(IMes)Et<sub>2</sub>AlP(H)Si<sup>*t*</sup>BuPh<sub>2</sub>] **15**, welche auf das aus den vorherigen Kapiteln bekannte Silylphosphan zurückgreift und mit IMes eines der größeren NHCs als Donorligand impliziert.



**Schema 3.6:** Struktur der (NHC)-Al-basierten Monomere.



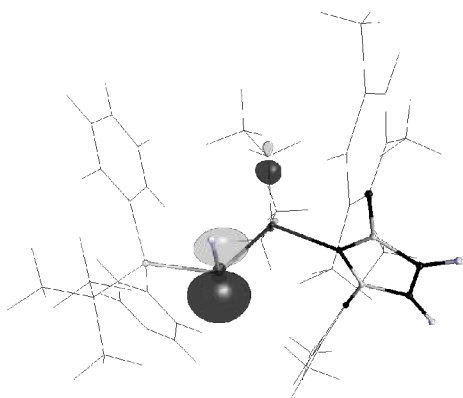
**Abbildung 3.23:** Molekülstruktur von **15** im Kristall.

**Tabelle 3.14:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **15**.

Bindungslängen /pm	
P-Al	240.98(11)
P-H	137.79(36)
C <sub>NHC</sub> -Al	212.95(10)
Al-C <sub>Et</sub>	197.7(4)-198.3(4)
P-Si	222.96(11)
Bindungswinkel /°	
Al-P-Si	109.87(4)
C <sub>NHC</sub> -Al-P	99.1(2)
N-C-N	103.7(7)

**15** kristallisiert in Form farbloser Blöcke in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei FE/EZ und weist auf molekularer Ebene eine gewinkelte Struktur auf. Hier beträgt der Al-P-Si-

Winkel  $109.9^\circ$ , der sich mit den anderen Winkeln um das Phosphoratom zu einer leicht verzerrt tetraedrischen Umgebung aufsummiert. Bedient man sich des VSEPR-Modells mit der intrinsischen Annahme, dass das freie Elektronenpaar den meisten Platz einnimmt, so entspricht dies sehr gut den Beobachtungen, in denen das Wasserstoffatom zugunsten des *lone pairs* stärker in Richtung der Si/Al-Atome abgewinkelt wird. Wie in Abbildung 3.24 zu sehen ist bildet das *lone pair*, wie bereits in den Ringen des Typs **II**, auch hier das HOMO des Moleküls.



**Abbildung 3.24:** HOMO von **15** mit 0.09 Bohr<sup>3</sup> auf dem def2-TZVPP-Level.<sup>[6–9]</sup>

Ebenso ergibt sich eine leicht verzerrte tetraedrische Umgebung um das Aluminiumatom. Die C<sub>NHC</sub>-Al-Bindungslänge, ein Maß für die Stärke des Lewis-Säure/Base-Adduktes, liegt mit 213.0 pm deutlich oberhalb analoger Verbindungen mit stark elektronenziehenden Substituenten am Aluminium wie [(IMes)Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] mit 206.0 pm oder [(IMes)AlCl<sub>3</sub>] mit 201.7 pm,<sup>[206,231]</sup> stimmt jedoch mit organisch substituierten Komplexen wie [(IMes)AlMe<sub>3</sub>] mit 209.8 pm oder [(IDipp)Al*n*Bu<sub>3</sub>] mit 211.8 pm gut überein.<sup>[176,207]</sup> Damit lässt sich der Wert von **15** recht gut in den literaturbekannten Trend der Zunahme der Lewis-Acidität (AlR<sub>3</sub> < AlH<sub>3</sub> <

AlX<sub>3</sub>) einordnen. GARCÍA et al. konnten zudem an einer Reihe [(NHC)AlMe<sub>3</sub>]-Komplexe feststellen, dass bei zunehmender Stärke des Addukts die Planarität der unkoordinierten AlMe<sub>3</sub> in Richtung tetraedrischer Koordination aufgehoben wird.<sup>[176]</sup> Somit ergibt sich aus dem C-Al-C-Winkel und den entsprechenden Al-C-Bindungslängen ein zusätzliches Maß für die Lewis-Säure/Base-Wechselwirkung. Sowohl die Winkel zwischen den Al-Substituenten als auch die Abstände zu diesen sind in **15** ähnlich zu denen aus oben genannten Verbindungen.<sup>13</sup> Dies entspricht den bereits erwähnten GUTMANN'SCHEN Regeln sowie den Untersuchungen von HAALAND. Da diese ihre Erkenntnisse ebenfalls auf der Basis von monomeren Verbindungen erlangt haben, treffen sie bei den hier vorliegenden Verbindungen deutlich besser zu als bei den Cyclen des vorherigen Kapitels. Bei letzteren schränkt die Ringspannung stark ein, wodurch eine Beobachtung der Winkeländerung in Abhängigkeit von der Stärke des Donorliganden deutlich erschwert wird.

<sup>13</sup>In **15** beträgt der C-Al-C Winkel  $111.7^\circ$  und die Al-C-Abstände im Mittel 198.0 pm, was in guter Übereinstimmung zu den [(NHC)AlMe<sub>3</sub>]-Komplexen mit  $111.6$ – $112.6^\circ$  respektive 198.5–199.3 pm steht und ebenfalls zu analogen Verbindungen wie [(IDipp)Al*n*Bu<sub>3</sub>] ( $111.1^\circ$ ; 199.3 pm) oder [(IDipp)AlEt<sub>3</sub>] ( $111.6^\circ$ ; 200.6 pm) passt.<sup>[176,207]</sup>

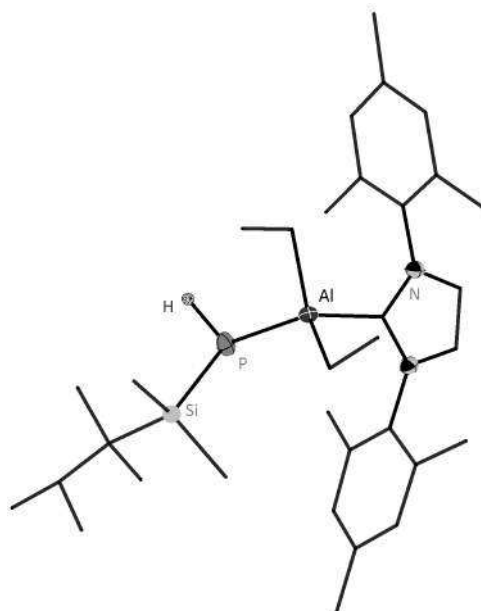
Einen, für diese Substanzklasse wichtigen, Strukturparameter stellt die Länge der Al-P-Bindung dar. Bis *dato* gibt es nur wenige Beispiele für monomere Verbindungen, die ein freies Elektronenpaar am Phosphoratom aufweisen, somit kovalent gebunden sind und nicht als Lewis-Säure/Base-Addukt vorliegen. An dieser Stelle seien vor allem die Komplexe  $[(\text{DMAP})\text{Me}_2\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]$  der Gruppe um SCHULZ genannt, die sowohl in freier Form als auch komplexiert durch diverse Übergangsmetallcarbonyle beschrieben werden konnten, sowie die Verbindung  $[(\text{Me}_3\text{N})\text{H}_2\text{AlPMes}_2]$  von COWLEY & JONES et al.<sup>[90,91,232]</sup> Die Al-P-Bindungslänge beträgt in **15** 241.0 pm, in den oben genannten Monomeren  $[(\text{DMAP})\text{Me}_2\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]$  237.9 pm und in  $[(\text{Me}_3\text{N})\text{H}_2\text{AlPMes}_2]$  240.9 pm. Während diese Werte nahe beieinander liegen, findet bei den genannten Übergangsmetall-Carbonylkomplexen eine leichte Elongation um 2-5 pm für die DMAP-Komplexe statt, was auf die erhöhte Koordinationszahl sowie den sterischen Druck zurückgeführt wird. Gegenteilig dazu zeigt die nicht-stabilisierte Verbindung  $[\text{Trip}_2\text{AlP}(\text{Mes})\text{SiPh}_3]$  von POWER et al. eine deutlich kürzere Al-P-Bindung von 234.2 pm, was laut POWER durch die trigonal-planare Umgebung der Al-Atome, assoziiert mit einer  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Phosphor-*lone pair* und dem vakanten p-Orbital des Metalls, hervorgerufen. Dies ist bereits von einer Reihe analoger Bor-Pnikogen-Verbindungen bekannt.<sup>[233–236]</sup> Aufgrund der elektronischen Absättigung durch die N-Heterocyclischen Carbene ist dieser Effekt jedoch für die in dieser Arbeit diskutierten Monomere nichtig.

NMR-spektroskopisch zeigen die monomeren Verbindungen ein einheitliches Verhalten: das AA'XX'-Spinsystem sowie die *cis/trans*-Isomerie der cyclischen Vorläufer werden erwartungsgemäß aufgelöst und es bildet sich in allen Fällen ein Dublett in dem entsprechenden  $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Im Falle von **15** ist es in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren bei -292.2 ppm mit einer Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{HP}} = 182.2$  Hz auszumachen. Im Vergleich zu dem cyclischen Vorläufer (AA'XX' bei -239.2/-243.8 ppm) ist es um etwa 50 ppm in Richtung des Hochfeldes verschoben. Ebenso hat sich das Signal der phosphorgebundenen Wasserstoffatome im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu einem Dublett bei -0.06 ppm verändert. Beides resultiert aus der geänderten Bindungssituation am Phosphoratom, in der das freie Elektronenpaar nun keine Wechselwirkung mehr eingeht. Beide Signale sind ähnlich zu literaturbekannten Verbindungen sowie zu den Cyclen des Typs **II**, bekannt aus dem letzten Kapitel.<sup>14</sup> Die IR-Bande der P-H-Streckschwingung absorbiert zudem mit  $2276\text{ cm}^{-1}$  in einem Bereich, der für Phosphane bekannt ist (siehe Vierringe des Typs **I**, Kapitel 3.1.2).

<sup>14</sup> Als Vergleich dienen hier die beiden metallierten Phosphanide  $\text{KHPSiPr}_3$  (-334.5 ppm / -1.90 ppm,  $^1J_{\text{HP}} = 157.1$  Hz) und  $\text{LiHPSiPr}_3$  (-330.0 ppm / -1.74 ppm /  $^1J_{\text{HP}} = 165.0$  Hz), die aufgrund der geringeren Elektronegativität des Metallatoms noch weiter hochfeldverschoben sind.<sup>[237]</sup> Im weiteren Vergleich sind die Cyclen **5** - **8** mit  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen von -296.8 ppm bis -316.9 ppm recht ähnlich.

Ein wichtiger Aspekt ist das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal des Carbenkohlenstoff-Atoms, dessen chemische Verschiebung neben der bereits erwähnten  $\text{C}_{\text{NHC}}\text{-M}$ -Bindungslänge ein Indiz für die Stärke der Donor-Wechselwirkung ist. Durch die direkte Nachbarschaft zu den Quadrupolkernen Aluminium ( $I = 5/2$ ), Gallium ( $I = 3/2$ ) und Indium ( $I = 9/2$ ) ist es nicht bei allen hier diskutierten Verbindungen möglich, dieses Signal im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zu beobachten. Für **15** besteht diese Möglichkeit jedoch und das entsprechende Resonanzsignal bildet ein Dublett bei 175.6 ppm ( $^2J_{\text{CP}} = 28.5$  Hz). Die Signale der bereits erwähnten  $[(\text{NHC})\text{AlMe}_3]$ -Komplexe sowie der Hydridspezies  $[(\text{IMes})\text{AlH}_3]$  befinden sich ebenfalls in diesem Bereich und indizieren somit vergleichbare Donorstärken.<sup>[171,176]</sup> Um die elektronische Umgebung des Metallatoms zu beschreiben, wird aufgrund dessen schlecht zugänglicher NMR-Spektren bei den organisch substituierten Verbindungen die chemische Verschiebung der  $\text{Al-CH}_x$ -Protonen verwendet. Für Verbindung **15** zeigen diese eine Verschiebung von -0.52 ppm als verbreitertes Quartett ( $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz). Die Methylgruppen o.g.  $[(\text{NHC})\text{AlMe}_3]$ -Komplexe liegen mit -0.78 ppm bis -0.91 ppm in einem ähnlichen Bereich, genauso wie die Ethyl- $\text{CH}_2$ -Gruppen des  $[(\text{IDipp})\text{AlEt}_3]$  mit -0.24 ppm.<sup>[238]</sup> All dies konstatiert IMes einen starken  $\sigma$ -Donor-Charakter in diesem Komplex.

Dies kann durch die nächste charakterisierte Spezies bestätigt werden, die ebenfalls auf IMes als stabilisierende Lewis-Base zurückgreift, jedoch mit einem anderen Silylphosphan substituiert ist. Analog zu **15** kann durch die *in situ* Umsetzung des Vierrings  $[\text{Et}_2\text{AlP(H)SiMe}_2\text{Thex}]_2$  mit IMes die monomere Verbindung  $[(\text{IMes})\text{Et}_2\text{AlP(H)SiMe}_2\text{Thex}]$  **16** erhalten werden.



**Abbildung 3.25:** Molekülstruktur von **16** im Kristall.

**Tabelle 3.15:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **16**.

Bindungslängen /pm	
P-Al	240.04(12)
P-H	133.45(32)
$\text{C}_{\text{NHC}}\text{-Al}$	209.4(3)
$\text{Al-C}_{\text{Et}}$	198.9(3)-199.7(3)
P-Si	224.40(11)
Bindungswinkel /°	
Al-P-Si	105.85(4)
$\text{C}_{\text{NHC}}\text{-Al-P}$	102.24(8)
N-C-N	102.9(2)

Diese kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  in Form farbloser Blöcke mit vier FE/EZ und weist auf molekularer Ebene eine gewinkelte Struktur auf, die aus dem vorherigen Monomer bereits bekannt ist. Die strukturellen Unterschiede von **16** zu **15** beschränken sich auf ein Minimum und resultieren primär aus dem geringeren sterischen Anspruch des Silylsubstituenten. Dieser hat zur Folge, dass die Winkel zwischen den drei Bindungspartnern am Phosphoratom ein wenig verringert werden, wodurch dem freien Elektronenpaar mehr Platz zugeschrieben wird. Im Gegensatz dazu weiten sich die Winkel um das Aluminiumatom, bleiben jedoch nahe der verzerrten tetraedrischen Koordination. Keine nennenswerten Unterschiede gibt es in der Länge der Al-P-Bindung sowie zwischen Aluminium und den Ethylgruppen. Im Bereich des NHCs zeigt sich eine verkürzte  $C_{\text{NHC}}$ -Al-Bindung mit 209.4 pm sowie ein etwas spitzerer N-C-N-Winkel von 102.9°. ARDUENGO konnte in seinen Arbeiten anhand mehrerer Beispiele zeigen, dass der N-C-N-Winkel in freien *N*-Heterocyclischen Carbenen meist nahe 102° liegt.<sup>[239]</sup> Zudem ergaben Untersuchungen zwischen freien und komplexierten NHCs, dass dieser Winkel kleiner wird, sobald der *s*-Orbitalcharakter des *lone pairs* zunimmt.<sup>[128,240]</sup> Der Winkel spielt somit eine entscheidende Rolle im Bezug auf die Basizität des NHCs, was anhand diverser quantenchemischer Rechnungen bestätigt werden konnte.<sup>[241]</sup> Im Bezug auf **16** trifft dieses Erkenntnis gut auf die Beobachtungen zu, in denen der spitzere Winkel eine leicht erhöhte Basizität des NHCs indiziert, was wiederum in einer kürzeren  $C_{\text{NHC}}$ -Al-Bindung resultiert.

NMR-spektroskopisch ergeben sich für das Phosphoratom signifikante Unterschiede. Es ist in dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum weiterhin ein Dublett zu erkennen, jedoch deutlich tieffeldverschoben bei -242.2 ppm ( $^1J_{\text{HP}} = 178.5$  Hz). Diese Differenz lässt sich auf die verwendete Silylgruppe zurückführen. Bereits die Edukte weisen mit -237.5 ppm ( $\text{ThexMe}_2\text{SiPH}_2$ ) und -253.3 ppm ( $\text{H}_2\text{PSi}^i\text{tBuPh}_2$ ) eine Diskrepanz auf, die sich in den monomeren Spezies zu einem Unterschied von  $\Delta\delta = 50$  ppm steigert. Hier zeigt sich die negative Hyperkonjugation zwischen dem Phosphor *lone pair* und den  $\sigma^*$ -Orbitalen der Si-C-Bindungen. Diese ist im Falle der Phenylgruppen schwächer, wodurch das Phosphoratom stärker abgeschirmt wird. An Distibanphosphanylsilanen konnte dieser Effekt ebenfalls beobachtet werden.<sup>[242,243]</sup> Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bildet das phosphorgebundene Proton ein Dublett bei -0.33 ppm, welches gegenüber jenem aus Verbindung **15** in geringem Maße hochfeldverschoben ist. Die entsprechende Bande der P-H-Schwingung befindet sich in dem IR-Spektrum bei  $2265\text{ cm}^{-1}$  und weist gegenüber **15** eine schwach bathochrome Verschiebung auf.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten zudem weitere monomere Al-P-Verbindungen dargestellt, jedoch nicht in kristalliner Form erhalten und untersucht werden. Freilich war es aber möglich sie mittels  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie zu identifizieren, da sie ebenfalls die erwartete Dublett-Aufspaltung in einem sehr ähnlichen Verschiebungsbereich aufweisen.

**Tabelle 3.16:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten weiterer Monomere des Typs  $[(\text{NHC})\text{Et}_2\text{AlP}(\text{H})\text{SiR}'_3]$ .

Verbindung	$^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung /ppm	$^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung /Hz
$[(\text{IPr})\text{Et}_2\text{AlP}(\text{H})\text{Si}i\text{Pr}_3]$	-310.1	182.4
$[(\text{IPr})\text{Et}_2\text{AlP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]$	-293.0	181.4
$[(\text{IMes})\text{Et}_2\text{AlP}(\text{H})\text{Si}i\text{Pr}_3]$	-312.6	183.3
$[(\text{IMes})\text{Et}_2\text{AlP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]$	-293.0	182.2
$[(\text{IDipp})\text{Et}_2\text{AlP}(\text{H})\text{Si}i\text{Pr}_3]$	-311.6	185.7
$[(\text{IDipp})\text{Et}_2\text{AlP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]$	-294.0	183.4
$[(\text{BImY})\text{Et}_2\text{AlP}(\text{H})\text{Si}i\text{Pr}_3]$	-310.3	182.3

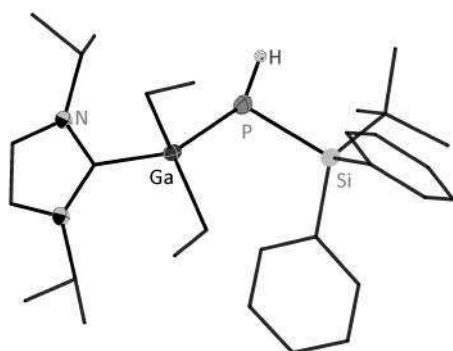
### 3.3.3 Verbindungen des Typs $[(\text{NHC})\text{R}_2\text{GaP}(\text{H})\text{SiR}'_3]$

Neben den oben gezeigten Studien an monomeren Aluminium-Pnikogenverbindungen konnten auch die cyclischen Verbindungen des Typs  $[\text{R}_2\text{GaP}(\text{H})\text{SiR}'_3]_2$  des schwereren Homologen Gallium durch Zugabe starker Lewis-Basen aufgebrochen und monomere Spezies erhalten werden. In diesem Bezug hat sich im Besonderen Verbindung **2**  $[\text{Et}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]_2$  als hervorragende Ausgangsverbindung hervorgetan. Diese wurde mit unterschiedlichen NHCs umgesetzt und der strukturelle und elektronische Einfluss der NHCs auf die erhaltenen monomeren Verbindungen untersucht.

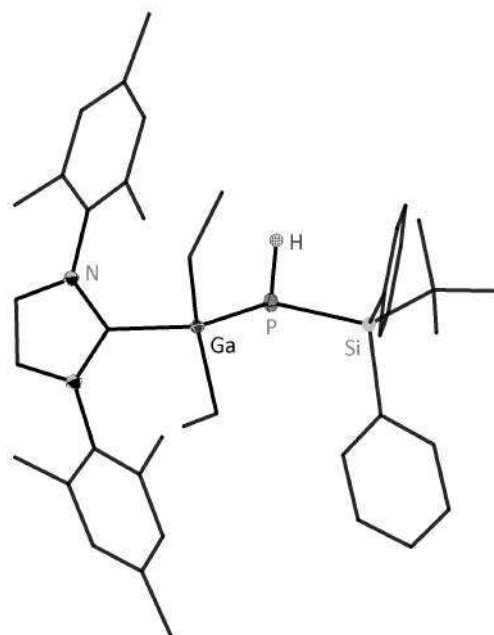
Im Rahmen dessen konnten die in den Abbildungen 3.26-3.29 dargestellten Verbindungen **17**, **18**, **19** und **20** erhalten und charakterisiert werden. Sie weisen alle dasselbe Strukturmotiv auf: eine gewinkelte  $\text{C}_{\text{NHC}}\text{-M-P-Si}$ -Kette wie sie aus den aluminiumbasierten Derivaten bereits bekannt ist. Sowohl die P-Ga- als auch die P-Si-Abstände der Verbindungen **17-20** sind nahezu identisch und den Al-P-Monomeren **15** und **16** sehr ähnlich, was auf die vergleichbare Größe der beiden Metallatome zurückzuführen ist. Lediglich Verbindung **20** weist etwas kürzere Atomabstände auf. Die Bindungslängen sind leicht elongiert gegenüber den beiden Cyclen **10** und **11** des Typs **II** (Kapitel 3.2.5). Dies geht aus der unterschiedlichen Substitution hervor und entspricht den Werten ähnlicher, literaturbekannter Verbindungen.<sup>15</sup> Daneben gibt es im Bereich der Substituenten der Galliumatome sowie der Silylgruppe keine nennenswerten Unterschiede. Letztere ist so ausgerichtet, dass ein maximaler Abstand zwischen dem NHC und der siliciumgebundenen *tert*-Butylgruppe besteht. Bemerkenswert ist hier, dass es trotz der großen sterischen Differenzen zu keiner signifikanten Abweichung des  $\text{C}_{\text{NHC}}\text{-Ga-P}$ -Winkels kommt.<sup>16</sup>

<sup>15</sup>Die Bindungslängen beispielhafter Verbindungen wie  $[(\text{DMAP})t\text{Bu}_2\text{GaP}(\text{SiMe}_3)_2]$  (239.5 pm) oder  $[(\text{DMAP})\text{Me}_2\text{GaP}(\text{SiMe}_3)_2]$  (237.2 pm) liegen in diesem Bereich.<sup>[91,244]</sup>

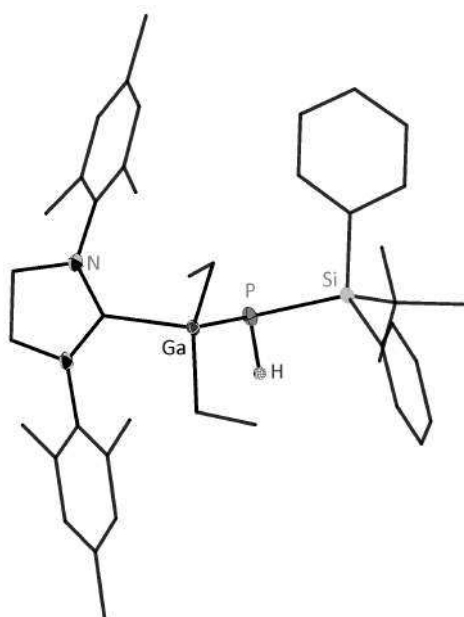
<sup>16</sup>Der sterische Anspruch wird anhand des bereits beschriebenen *percent buried Volume*  $\%V_{\text{bur}}$  (IPr: 27.4%, IMes: 36.5%, SIMes: 36.9%, IDipp: 44.5%) bestimmt und verglichen.<sup>[137,213,214,245]</sup>



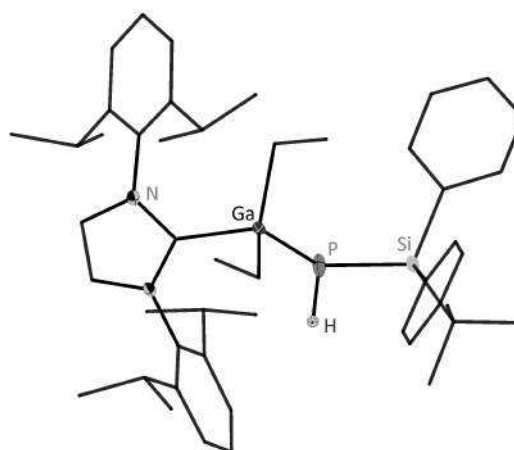
**Abbildung 3.26:** Molekülstruktur von **17**  
 $[(\text{IPr})\text{Et}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]$



**Abbildung 3.27:** Molekülstruktur von **18**  
 $[(\text{IMes})\text{Et}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]$



**Abbildung 3.28:** Molekülstruktur von **19**  
 $[(\text{SIMes})\text{Et}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]$



**Abbildung 3.29:** Molekülstruktur von **20**  
 $[(\text{IDipp})\text{Et}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]$



**Tabelle 3.17:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **17**, **18**, **19** und **20**.

Verbindung	17	18	19	20
Raumgruppe	$P2_1$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$Pbca$
Bindungslängen /pm				
P-Ga	240.74(11)	240.21(5)	240.10(9)	237.49(5)
P-H	127.15(727)	130.16(225)	126.73(351)	131.98(219)
C <sub>NHC</sub> -Ga	208.1(3)	212.33(16)	214.3(3)	211.48(17)
Ga-C <sub>Et</sub>	198.7(3)- 200.9(4)	199.79(17)- 199.92(17)	200.2(3)- 200.3(3)	198.53(19)- 199.70(19)
P-Si	222.92(13)	223.01(6)	223.58(12)	222.12(7)
Bindungswinkel /°				
Ga-P-Si	109.91(5)	104.76(2)	107.87(4)	109.51(3)
C <sub>NHC</sub> -Ga-P	102.75(9)	100.02(5)	97.65(9)	98.88(5)
N-C-N	104.2(3)	103.57(14)	107.8(3)	103.55(14)

Den wichtigsten Vergleichspunkt bei diesen Komplexen stellt das Donorverhalten der unterschiedlichen NHCs und die daraus resultierenden Einflüsse auf die strukturellen und elektronischen Eigenschaften dar. Während die Werte des *Tolman Electronic Parameters* (TEP) für alle vier NHCs auf dem gleichen Niveau liegen (IPr: 2051.7 cm<sup>-1</sup>, IMes: 2050.7 cm<sup>-1</sup>, IDipp: 2051.5 cm<sup>-1</sup>, SIMes: 2051.5 cm<sup>-1</sup>)<sup>[203,210]</sup> und somit kein klares Indiz ergeben, welche der vier Verbindungen die stärkste Lewis-Base enthält, so gibt der NCN-Bindungswinkel bereits einen Anhaltspunkt. Dieser ist in dem SIMes-Komplex **19** mit 107.8° sichtlich größer als in den anderen Verbindungen mit ungesättigten Carbenen und indiziert dadurch eine Erhöhung der Basizität.<sup>[131]</sup> Die Gruppe um NOLAN konnte ähnliche Beobachtungen an Pt(II)-NHC-Komplexen sowie bei der Untersuchung von Dissoziationsenergien an Ru(I)-NHC-Komplexen festhalten, womit sie den gesättigten Carbenen höhere  $\sigma$ -Donorfähigkeiten attestieren.<sup>[136,246]</sup>

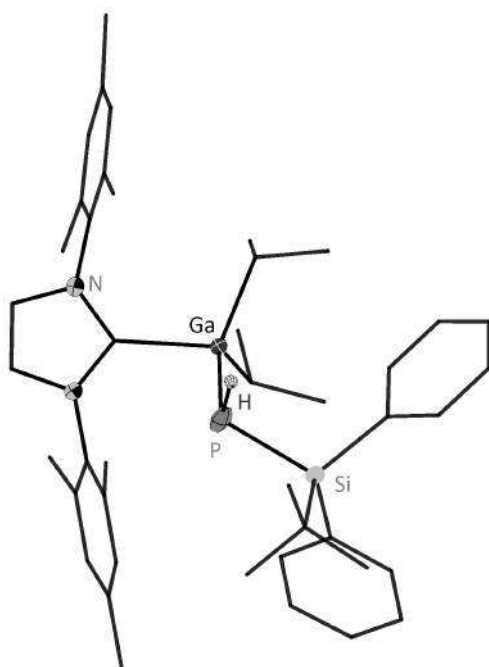
Nicht zuletzt kann im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum das Signal der GaCH<sub>2</sub>-Gruppe zu Rate gezogen werden, welches Rückschlüsse auf die Abschirmung des Galliumatoms und damit dessen Elektronendichte zulässt. Das entsprechende Signal von **19** liegt in Form eines verbreiterten Quartetts bei -0.26 ppm und damit leicht hochfeldverschoben gegenüber jenen von **17** (0.48 ppm), **18** (-0.10 ppm) und **20** (-0.12 ppm). Somit kann dem Galliumatom in **19** eine höhere Elektronendichte *ergo* dem NHC eine stärkere  $\sigma$ -Donorfähigkeit zugeschrieben werden. Gleiches gilt für das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Signal des GaCH<sub>2</sub>-Kohlenstoffatoms, welches

den selben Trend aufweist. Die Länge der  $C_{NHC}$ -Ga-Bindung, normalerweise ein Indikator für die Donorstärke, variiert zwischen den verschiedenen Komplexen und widerspricht den spektroskopischen Beobachtungen. Die Differenzen liegen hier vermutlich den sterischen Unterschieden zugrunde.

Marginal sind hingegen die Abweichungen der chemischen Verschiebungen in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren. Sie liegen mit -286.2 ppm (**17**), -283.4 ppm (**18**), -282.6 ppm (**19**) bzw. -285.2 ppm (**20**) nahe beieinander, was erwartungsgemäß durch die nahezu identische Struktur sowie chemische Umgebung bedingt wird. Selbiges gilt für die phosphorgebundenen Wasserstoffatome, deren IR-Banden im Bereich von  $2275 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  liegen und die sich auch in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren nur wenig voneinander unterscheiden.

### Monomere GaP-Verbindungen mit größeren Substituenten am Metallatom

Um zuletzt auch den Einfluss der metallgebundenen Substituenten untersuchen zu können, war es notwendig, entsprechende monomere Verbindungen mit größeren organischen Substituenten am Galliumatom darzustellen. Dies ist im Falle der Verbindung  $[(\text{IMes})i\text{Pr}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]$  **21** gelungen, die aus der cyclischen Verbindung **1** und zwei Äquivalenten IMes gebildet wird. Sie kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei FE/EZ. Das vorherrschende Strukturmerkmal bleibt weiterhin die gewinkelte  $C_{NHC}$ -Ga-P-Si Kette, wie in Abbildung 3.30 zu sehen ist.



**Abbildung 3.30:** Molekülstruktur von **21** im Kristall.

**Tabelle 3.18:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **21**.

Bindungslängen /pm	
P-Ga	238.26(7)
P-H	123.81(545)
$C_{NHC}$ -Ga	214.1(2)
Ga- $C_{iPr}$	201.3(2)-201.4(2)
P-Si	222.29(9)
Bindungswinkel /°	
Ga-P-Si	114.16(3)
$C_{NHC}$ -Ga-P	100.42(6)
N-C-N	103.14(19)

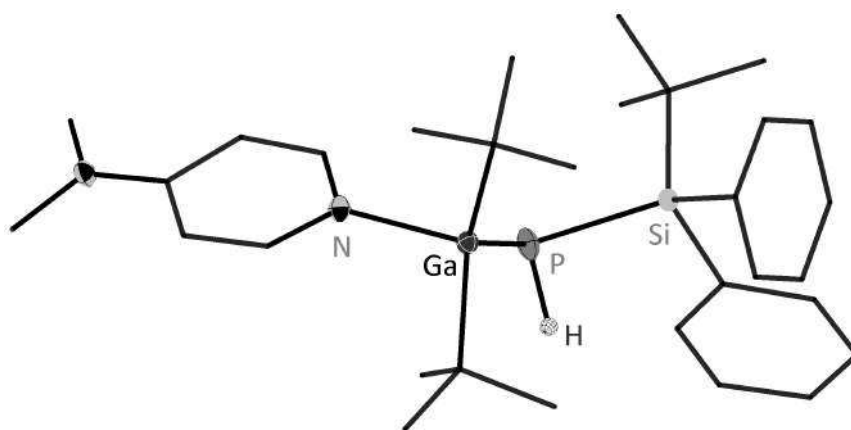
Diese gewinkelte Anordnung wird jedoch um das Phosphoratom herum merklich aufgeweitet. Mit  $114.2^\circ$  ist der Ga-P-Si-Winkel gegenüber jenen der bereits beschriebenen Monomere am größten. Dem liegt eine Orientierung der *iso*-Propylsubstituenten in Richtung der Silylgruppen zugrunde. Bemerkenswert ist an dieser Stelle, dass bei keinem der bisher besprochenen Monomere eine Verdrillung der *N*-Substituenten des NHCs zu beobachten ist. Sie sind allesamt orthogonal zu dem Imidazoliden/-dinium-Ring ausgerichtet, was auf einen geringen räumlichen Anspruch der Ga-Substituenten zurückzuführen ist. Die einzige Ausnahme bildet hier die IDipp-substituierte Verbindung **20**, in der eine der beiden *N*-Dipp-Gruppen in geringem Maße gedreht ist.

In Verbindung **21** korreliert eine leichte Elongation der  $C_{\text{NHC}}$ -Ga-Bindung mit einer Stauung der Ga-P-Bindung. Die weiteren Strukturparameter liegen im Rahmen derer der vorherigen Verbindungen. Dies gilt auch für die spektroskopisch relevanten Daten. Die IR-Bande der P-H-Streckschwingung liegt bei  $2275\text{ cm}^{-1}$  und in dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist ein Dublett bei  $-290.4\text{ ppm}$  ( $^1J_{\text{HP}} = 187.2\text{ Hz}$ ) auszumachen. In dem korrespondierenden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt sich das phosphorgebundene Proton in Form eines Dubletts mit selbiger Kopplungskonstante bei  $0.0\text{ ppm}$ . Derweil befindet sich das Resonanzsignal des Carbenkohlenstoffatoms im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei  $180.56\text{ ppm}$ . Dieser Wert deckt sich sehr gut mit den bisher beschriebenen IMes-Komplexen.

Die nächste, und womöglich maximal mögliche, Steigerung des sterischen Anspruchs an den Galliumatomen sind *tert*-Butylsubstituenten. Jedoch führt deren extremer Platzbedarf auch zu einer entsprechenden Hinderung der, am Galliumatom stattfindenden, Reaktionen. Zwar ist es gelungen, den viergliedrigen cyclischen Vorläufer in Form der Verbindung  $[\text{tBu}_2\text{GaP(H)Si}(\text{tBuPh}_2)]_2$  **3** darzustellen, jedoch ist dieser durch die *tert*-Butylgruppen so stark abgeschirmt, dass es bei keinem der hier verwendeten NHCs zu einer Reaktion und damit zur Spaltung des Rings kommt.

Ein Ausweg konnte durch die Wahl kleinerer Donormoleküle gefunden werden. DMAP stellte sich hier als Mittel der Wahl dar, mit dessen Hilfe die Ringstruktur aufgebrochen und die monomere Verbindung  $[(\text{DMAP})\text{tBu}_2\text{GaP(H)Si}(\text{tBu})]$  **22** (Abb. 3.31) erhalten werden konnte. Sie kristallisiert in Form farbloser Nadeln in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit 2 FE/EZ und weist ebenfalls eine gewinkelte Struktur auf. Wie bereits bei der *iso*-propylsubstituierten Verbindung beobachtet, findet auch hier eine Aufweitung entlang der Ga-P-Si-Kette statt. Dies wird durch den entsprechenden Winkel um das Phosphoratom (Ga-P-Si:  $118.0^\circ$ ) ersichtlich. Die Aufweitung fällt noch stärker aus als bei der vorherigen Verbindung **21**. Gleichzeitig verringert sich der N-Ga-P-Winkel um das Galliumatom aufgrund der größeren *tert*-Butylgruppen und des kleineren DMAP-Liganden auf  $94.3^\circ$  (Vgl. der anderen Ga-Monomere:  $97.6\text{--}102.8^\circ$ ). Hier bietet sich die von der Gruppe um SCHULZ

charakterisierte monomere Verbindung  $[(\text{DMAP})\text{Me}_2\text{GaP}(\text{SiMe}_3)_2]$  zum Vergleich an, die aufgrund erheblich kleinerer Ga-Methylgruppen einen deutlich flacheren N-Ga-P-Winkel von  $104.7^\circ$  aufweist.<sup>[91]</sup>



**Abbildung 3.31:** Molekülstruktur von **22** im Kristall.

**Tabelle 3.19:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **22**.

Bindungslängen /pm			Bindungswinkel /°	
P-Ga	239.41(8)		Ga-P-Si	118.03(4)
P-H	128.52(402)		N-Ga-P	94.28(6)
N-Ga	210.0(2)			
Ga-C <sub>tBu</sub>	201.1(3)-202.7(3)			
P-Si	223.73(11)			

Ähnlichkeiten gibt es bei der Länge der Ga-P-Bindung, die in Verbindung **22** 239.4 pm beträgt und bei der oben genannten Verbindung von SCHULZ 237.2 pm, sowie in dem N-Ga-Abstand von 210.0 pm (**22**) im Vergleich zu 208.0 pm. Die marginalen Verlängerungen lassen sich auf die Differenz des sterischen Anspruchs zurückführen, die in der Verbindung von SCHULZ eine weniger stark verzerrte tetraedrische Koordination des Gallium- und Phosphoratoms bedingt. DMAP zeigt sich in Verbindung **22** als starke Lewis-Base für die hier beschriebenen Monomere, die den bisher verwendeten NHCs sehr nahe kommt. Dies lässt sich auch in den spektroskopischen Daten erkennen. In dem IR-Spektrum ist für die P-H-Streckschwingung eine Bande bei  $2283\text{ cm}^{-1}$  auszumachen, die gegenüber den vorherigen Verbindungen leicht hypsochrom verschoben ist. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bekräftigt dies durch ein tieffeldverschobenes Dublett bei 0.87 ppm ( $^1J_{\text{HP}} = 191.6\text{ Hz}$ ). Demgegenüber

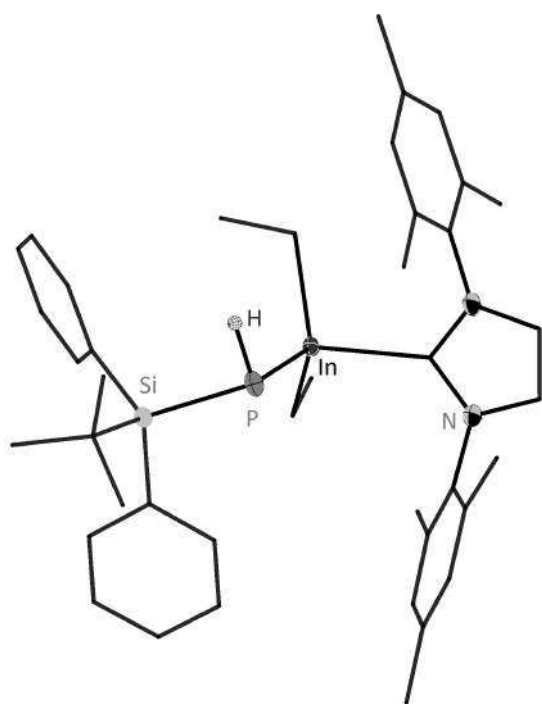
weist das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein erwartetes Signal bei -288.6 ppm auf, dessen chemische Verschiebung hervorragend zu den bisherigen monomeren Komplexen passt.

Diese Ähnlichkeit zu den *N*-Heterocyclischen Carbenen in Bezug auf die Donorstärke ist insofern problematisch, dass bei dieser geringen Differenz kein Austausch der Liganden möglich ist. Versuche, den DMAP-Liganden in der monomeren Verbindung **22** mit NHCs zu substituieren sind bisher ausnahmslos gescheitert. Selbst mehrtägiges Refluxieren in hochsiedenden Lösungsmitteln führte zu keinem Austausch. Zum Zeitpunkt der Verschriftlichung dieser Arbeit werden Untersuchungen mit Lewis-Basen wie Pyridin und TMEDA durchgeführt, deren Donorstärke stark genug sein sollte um die endocyclische Ga-P-Bindung zu lösen, jedoch gleichzeitig schwach genug ist, um einen späteren Austausch durch NHCs gewährleisten zu können. Untersuchungen mit Triethylamin als potentielle Alternative zur Ringspaltung führten zu keinem Erfolg. Neben dem Bestreben, den strukturellen und chemischen Einfluss größerer Ga-Substituenten zu untersuchen, war der sterische Anspruch auch für die folgenden thermischen Untersuchungen von eminenter Bedeutung. Dort galt es, die Metallatome der monomeren Verbindungen nahezu vollständig abzuschirmen um Kondensationsreaktionen zu verhindern. Dies wird zu einem späteren Zeitpunkt noch genauer erläutert (siehe Kapitel 3.4).

### 3.3.4 Verbindungen des Typs $[(\text{NHC})\text{R}_2\text{InP}(\text{H})\text{SiR}'_3]$

Neben den monomeren, NHC-stabilisierten Aluminium- und Galliumverbindungen gelang es im Rahmen dieser Arbeit, die Synthese auf Indium zu übertragen. Folglich konnte aus der *in situ* erzeugten cyclischen Verbindungen  $[\text{Et}_2\text{InP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]_2$  durch Reaktion mit zwei Äquivalenten IMes der monomere Komplex  $[(\text{IMes})\text{Et}_2\text{InP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]$  **23** erhalten werden. Dieser kann in kristalliner Form bei 6 °C aus Benzol erhalten werden, aus welchem er in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit 2 FE/EZ kristallisiert. Wie bereits gewohnt liegt auch hier eine *trans*-gewinkelte Struktur entlang der  $\text{C}_{\text{NHC}}\text{-In-P-Si}$ -Kette vor (Abb. 3.32). Während es einige wenige Beispiele für NHC-stabilisierte Indiumhydride und -halogenide gibt,<sup>[223,247]</sup> stellt Verbindung **23** eines der ersten Beispiele dar, in dem eine solche Stabilisierung auf Indiumorganyle angewendet wird.<sup>[248]</sup> Aufgrund des geringen Unterschieds zwischen Aluminium und Gallium fällt bei Verbindung **23** erstmalig die Abhängigkeit der Strukturparameter von dem Metallion auf. Beginnend bei der Metall-P-Bindungslänge, die in der vorliegenden Indiumverbindung **23** mit 256.8 pm erwartungsgemäß deutlich länger ist als bei den vorherigen Aluminium- und Galliumbasierten-Monomeren. Sie ist jedoch kürzer als in literaturbekannten Indiumbasierten Lewis-Säure/Base-Addukten wie  $[\text{Ph}_3\text{PIn}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]$  (269.9 pm) oder  $[\text{Me}_3\text{PInMe}_3]$  (268.3 pm), sowie in cyclischen Verbindungen mit endocyclischer Stabilisierung wie

$[(\text{PhCH}_2)_2\text{InP}(\text{SiMe}_3)_2]_2$  (260.9 pm) oder  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{InPPh}_2]_2$  (265.4 pm).<sup>[64,249–251]</sup> Währenddessen wird der  $\text{C}_{\text{NHC}}\text{-M-P}$ -Winkel in **23** im Vergleich zu **17–20** merklich spitzer, was primär auf den größeren Atomradius des Indiums zurückzuführen ist. Dieser bewirkt eine allgemeine Elongation der daran befindlichen Bindungen und verringert infolgedessen die sterische Abstoßung zwischen dem NHC und dem Phosphanidsubstituent. Auf Seiten des Carbens sowie der Silylgruppe gibt es wiederum keine bemerkenswerten Veränderungen gegenüber den Verbindungen der anderen Triele.



**Tabelle 3.20:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **23**.

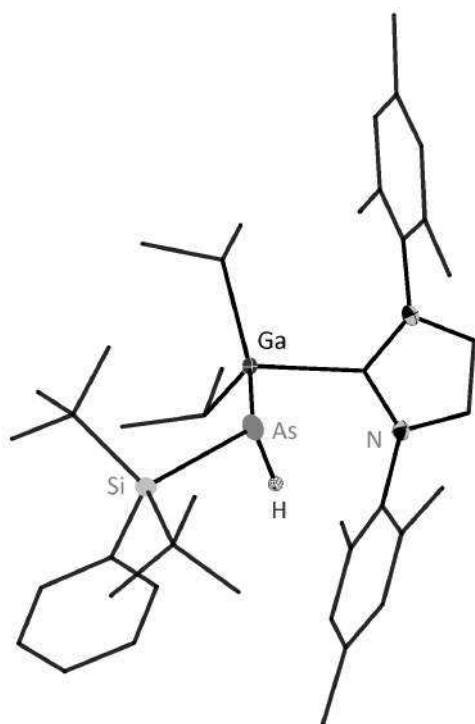
Bindungslängen /pm	
P-In	256.84(4)
P-H	123.33(198)
$\text{C}_{\text{NHC}}\text{-In}$	231.99(14)
In- $\text{C}_{\text{Et}}$	218.99(14)-219.42(14)
P-Si	222.84(5)
Bindungswinkel /°	
In-P-Si	104.40(2)
$\text{C}_{\text{NHC}}\text{-In-P}$	97.56(4)
N-C-N	103.82(12)

**Abbildung 3.32:** Molekülstruktur von **23** im Kristall.

Ebenso unauffällig verhalten sich die NMR- und IR-Spektren. Erstere zeigen im Falle des  $^{31}\text{P}$ -Kerns ein Dublett bei -302.1 ppm ( $^1J_{\text{HP}} = 171.1$  Hz) mit dem zugehörigen Wasserstoffatom in dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 0.0 ppm. Diese Daten spiegeln die Ähnlichkeit zu den vorhergegangenen Verbindungen wieder. Selbiges gilt für die Bande der P-H-Streckschwingung bei  $2264\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.3.5 Verbindungen des Typs [(NHC)R<sub>2</sub>GaAsHSiR'<sub>3</sub>]

Nicht zuletzt wegen des prominenten Halbleiters Galliumarsenid wurde in den letzten Jahrzehnten viel Zeit und Arbeit in die Entwicklung und Modifizierung molekularer Ga-As-Verbindungen investiert, die als Präkursoren für Abscheidungsverfahren dienen sollen.<sup>[252,253]</sup> Infolgedessen ist ein breites Spektrum cyclischer Verbindungen des Typs [R<sub>2</sub>GaAsR'<sub>2</sub>]<sub>2</sub> bekannt, jedoch unverhältnismäßig weniger monomere Verbindungen.<sup>[67,254,255]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen ein solches Monomer in Form des NHC-stabilisierten [(IMes)*i*Pr<sub>2</sub>GaAs(H)Si*t*Bu<sub>2</sub>Ph] (**24**) darzustellen und strukturell sowie spektroskopisch zu charakterisieren. Verbindung **24** kristallisiert in Form farbloser Blöcke wie das Phosphoranalogon **21** in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$  mit 2 FE/EZ.



**Abbildung 3.33:** Molekülstruktur von **24** im Kristall.

**Tabelle 3.21:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **24**.

Bindungslängen /pm	
As-Ga	248.95(3)
As-H	119.38(300)
C <sub>NHC</sub> -Ga	216.62(18)
Ga-C <sub>iPr</sub>	201.69(18)-202.14(19)
As-Si	235.45(5)
Bindungswinkel /°	
Ga-As-Si	116.60(2)
C <sub>NHC</sub> -Ga-P	100.22(5)
N-C-N	103.36(15)

Die Verwendung des Silylarsans anstelle der bisherigen Phosphane führt zu einigen strukturellen Änderungen. Auffälligstes Merkmal ist hierbei die inverse Orientierung des Pnikogen-Protons. In Verbindung **24** ist es erstmalig nicht coplanar zu den Organylsubstituenten des Metallatoms angeordnet, sondern hat die Position mit dem *lone pair* getauscht. Des Weiteren ist der Ga-As-Si-Winkel flacher als die entsprechenden M-P-Si-Winkel

der bisher beschriebenen Monomere. Mit  $116.6^\circ$  liegt er oberhalb jenem der anderen NHC-stabilisierten Metallphosphane. Eine Ausnahme bildet hier das DMAP-Addukt **22** aufgrund dessen deutlich geringeren sterischen Anspruchs. Der Vergleich zwischen Verbindung **24** und den bekannten Lewis-Säure/Base-Addukten wie  $[\text{Et}_3\text{GaAs}(\text{SiMe}_3)_3]$  oder  $[\text{Ph}_3\text{GaAs}(\text{SiMe}_3)_3]$  macht die unterschiedlichen Bindungsmodi deutlich.<sup>[255,256]</sup> Während die Länge der Ga-As-Bindung in **24** bei 249.0 pm liegt, ist sie in beiden oben genannten Verbindungen 268.4 pm respektive 257.1 pm lang. Damit ist Verbindung **24** der Summe der Kovalenzradien (247 pm) recht nahe.<sup>[193]</sup> Dies passt gut zu den wenigen bekannten Beispielen monomerer Galliumarsane. Hier seien der Diazabutadienkomplex  $[(t\text{BuDAB})\text{GaAs}(\text{SiMe}_3)_2]$  mit der kürzesten Ga-As-Einfachbindung (238.9 pm) oder das DMAP-Addukt  $[(\text{DMAP})\text{Me}_2\text{GaAs}(\text{SiMe}_3)_2]$  (245.5 pm) genannt. Die Ga-As-Bindung in **24** ist jedoch erwartungsgemäß deutlich länger als die resonanzstabilisierte Doppelbindung des  $[(\text{Li}\{\text{thf}\}_3)_2\text{Ga}_2(\text{AsSiPr}_3)_4]$  (231.8 pm).<sup>[125]</sup>

Verglichen mit diesen literaturbekannten Verbindungen sind die As-Si-Bindung sowie die Si-C-Bindungen zu den Substituenten sehr ähnlich. Selbiges gilt für die Abstände des Galliumatoms zu den beiden *iso*-Propylgruppen, die mit gemittelt 201.9 pm gut zu denen anderer  $[(\text{L})\text{GaR}_x]$ -Addukte passen.<sup>[255,256]</sup> Auch der Unterschied zu Ga-C-Bindungslängen in nicht-koordinierten Verbindungen wie  $t\text{Bu}_3\text{Ga}$  (200.3 pm) ist marginal.<sup>[257]</sup>

Die Ga-CH-Protonen zeigen in dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ein gut aufgelöstes Septett, welches mit 0.54 ppm leicht tieffeldverschoben gegenüber der analogen Phosphorbasierten Verbindung **21** ist. Demgegenüber weist der Arsenwasserstoff eine Hochfeldverschiebung im Vergleich zu den bisherigen Phosphanen auf und bildet ein Singulett bei -1.00 ppm. Die Bande der As-H-Schwingung ist unterdessen bei  $2133\text{ cm}^{-1}$  in dem IR-Spektrum auszumachen. Beides liegt leicht verschoben gegenüber bekannten primären Silylarsanen, was jedoch auf die unterschiedliche Substitution zurückzuführen ist.<sup>[258,259]</sup>

### 3.3.6 Zusammenfassung des Kapitels

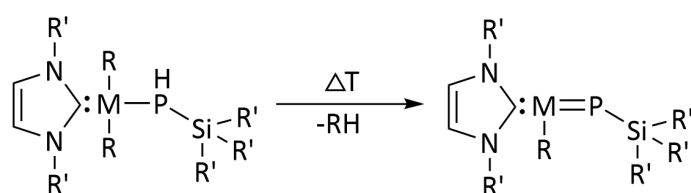
Anhand der monomeren NHC-Phosphinoalane  $[(\text{IMes})\text{Et}_2\text{AlP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]$  **15** und  $[(\text{IMes})\text{Et}_2\text{AlP}(\text{H})\text{SiMe}_2\text{Thex}]$  **16** konnte gezeigt werden, dass der sterische Anspruch der Silylsubstituenten nur geringen Einfluss auf die Struktur der monomeren Verbindungen hat. Jedoch können die Phosphoratome durch geeignete Wahl der Silylgruppe elektronisch beeinflusst werden. Die Gallium-basierten Verbindungen **17-20** der allgemeinen Formel  $[(\text{NHC})\text{Et}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]$  eigneten sich gut zum Vergleich der Donoreigenschaften der unterschiedlichen NHCs, wobei hier primär der sterische Anspruch der *N*-Substituenten eine Rolle spielte. Lediglich dem ungesättigten NHC SI-



Mes konnte ein marginal stärkerer  $\sigma$ -Donorcharakter zugeschrieben werden. Mit der Verbindung [(IMes)*i*Pr<sub>2</sub>GaP(H)Si*t*BuPh<sub>2</sub>] **21** konnte durch sterisch anspruchsvollere *iso*-Propylgruppen an dem Galliumatom der Einfluss größerer metallgebundener Substituenten auf das monomere System dargestellt werden, was mit den *tert*-Butylgruppen der DMAP-Verbindung [(DMAP)*t*Bu<sub>2</sub>GaP(H)Si*t*BuPh<sub>2</sub>] **22** maximiert wurde. In beiden Fällen wurde eine merkliche Aufweitung der gewinkelten C<sub>NHC</sub>-M-P-Si-Kette anhand zunehmender M-P-Si-Winkel beobachtet. Der Einfluss dieses Effektes auf die grundlegende Struktur war jedoch nur gering. Erst durch die Verbindungen der höheren Homologen Indium (**23**) sowie Arsen (**24**) wurden signifikante Unterschiede in Bindungslängen und -winkeln sichtbar. Dennoch blieb auch in diesen Fällen das grundlegende Strukturmotiv erhalten. Schlussfolgernd zeigen die in diesem Kapitel präsentierten Ergebnisse, dass es für monomere Systeme des Typs [(NHC)R<sub>2</sub>MP(H)SiR'<sub>3</sub>] mit der Wahl geeigneter Silylgruppen, NHCs sowie Metallorganyle viele Parameter gibt, mit deren Hilfe Einfluss auf Struktur und Elektronik dieser Verbindungen genommen werden kann.

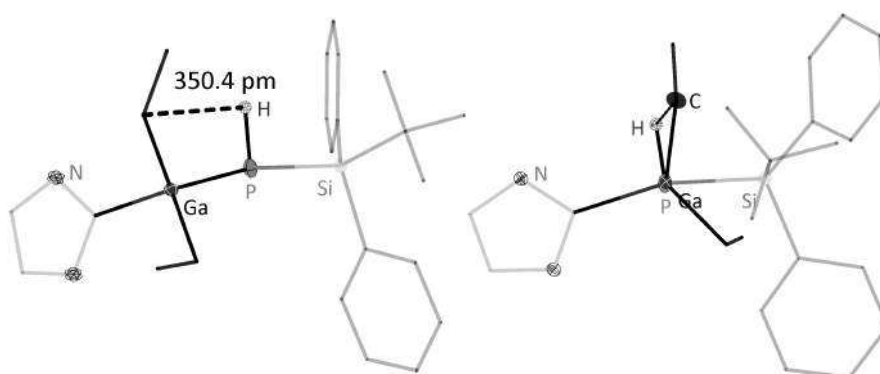
### 3.4 Thermische Untersuchungen - Versuche zur Bildung einer M=P-Doppelbindung

Der letzte Teil dieser Arbeit widmet sich dem Bestreben eine M=P-Doppelbindung (M = Al, Ga) ausgehend von den monomeren Verbindungen zu generieren. Die Grundidee basiert hierbei auf der thermischen Eliminierung von Alkanen wie in Schema 3.7 dargestellt ist. Die thermische intramolekulare Alkaneliminierung ist vor allem in Form der



**Schema 3.7:** Thermische Generierung einer Doppelbindung mittels Alkaneliminierung.

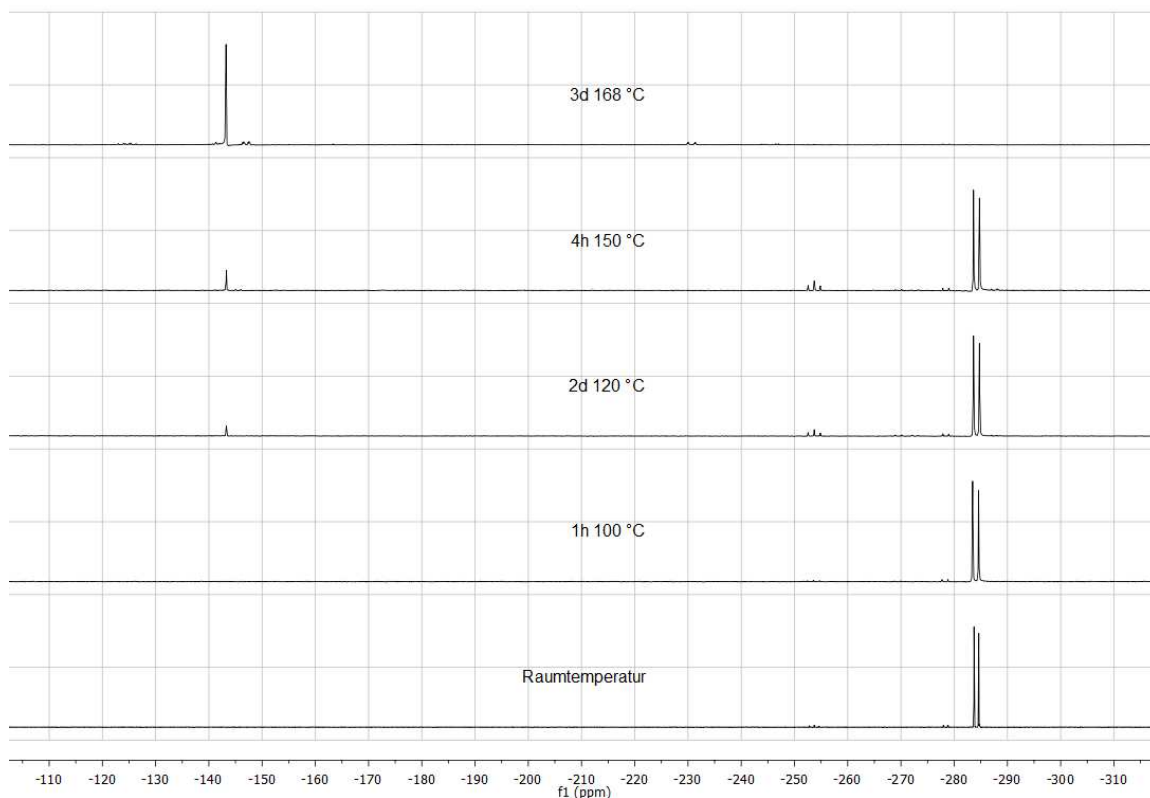
$\alpha$ -Alkaneliminierung bekannt, erstmalig beschrieben durch SCHROCK<sup>[260]</sup> und bestätigt anhand einiger Übergangsmetallkomplexe.<sup>[261–263]</sup> Bezogen auf Hauptgruppenelemente wird dieser Prozess fast ausschließlich bei der Dimerisierung cyclischer Verbindungen zu Leiter- oder Käfigstrukturen beobachtet.<sup>[45]</sup> Für diese Methode bieten sich alle der im vorhergegangenen Kapitel erwähnten monomeren Verbindungen des Typs [(NHC)R<sub>2</sub>MP(H)SiR'<sub>3</sub>] an, da sie mit dem Wasserstoffatom am Phosphor sowie den organischen Substituenten am Metallatom die dafür nötigen Voraussetzungen beinhalten. Zudem sind das P-H und eine der Organylgruppen in den meisten Fällen coplanar zueinander angeordnet, wie in Abb. 3.34 anhand von Verbindung **18** dargestellt ist. Dies erhöht die Wahrscheinlichkeit einer erfolgreichen Alkaneliminierung.



**Abbildung 3.34:** Seiten- und Längsansicht des C ··· H-Abstandes in **18**.

### 3.4.1 Thermisches Verhalten von [(IMes)Et<sub>2</sub>GaP(H)Si*t*BuPh<sub>2</sub>] (**18**)

Als geeigneter Ausgangspunkt bot sich die Verbindung [(IMes)Et<sub>2</sub>GaP(H)Si*t*BuPh<sub>2</sub>] **18** an, die durch das sterisch anspruchsvolle und temperaturresistente Carben IMes stabilisiert wird und durch die Ethylgruppen des Galliumatoms das flüchtige Eliminierungsprodukt Ethan bietet. Ausgehend von dieser Verbindung wurde zuerst ein <sup>31</sup>P-NMR-Ansatz in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr mit deuteriertem Toluol als Lösungsmittel gewählt. Es wurden hierbei insgesamt vier verschiedene Temperaturstufen untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 3.35 dargestellt.



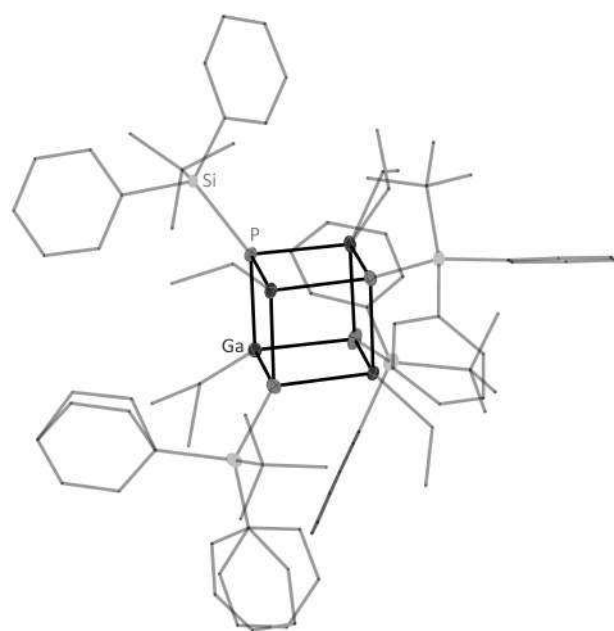
**Abbildung 3.35:** Temperaturabhängige <sup>31</sup>P-NMR-Spektren von **18** in Toluol-d<sub>8</sub>.

Zu Beginn ist bei einstündigem Erhitzen auf 100 °C kein Signal außer dem Dublett der monomeren Verbindung **18** bei -284 ppm zu erkennen. Nach zwei Tagen bei 120 °C liegt immer noch primär nicht reagiertes Edukt vor sowie zwei weitere kleine Signale. Das Triplet bei -253 ppm entspricht hierbei dem primären Silylphosphan H<sub>2</sub>PSi*t*BuPh<sub>2</sub>, welches sich aus dem Edukt zurückgebildet hat. Zudem kann ein Singulett geringer Intensität bei -143 ppm beobachtet werden, welches zuerst der möglichen Doppelbindungsstruktur

zugeordnet wurde. Bei weiterem Erhitzen für vier Stunden auf 150 °C zeigt sich weiterer Umsatz und die Intensitäten verschieben sich in Richtung des Singulett, welches das alleinige Signal nach weiteren drei Tagen bei 168 °C ist. Hierbei fand ein Farbumschlag der Lösung von blassgelb zu dunkelrot ohne Bildung eines Feststoffs statt.

Aufgrund der vielversprechenden Ergebnislage wurde der Versuch in größerer Ansatzmenge in einer Ampullenreaktion wiederholt. Hierzu wurde Verbindung **18** direkt über Nacht auf 160 °C in Toluol erhitzt und aus der erhaltenen tiefroten Lösung konnten bei 6 °C nach wenigen Tagen röntgenographisch messbare Kristalle erhalten werden.

Anstelle der erwarteten monomeren Doppelbindung wurde die Heterokubanstruktur als Tetramerisierungsprodukt erhalten (Siehe Abb. 3.36).



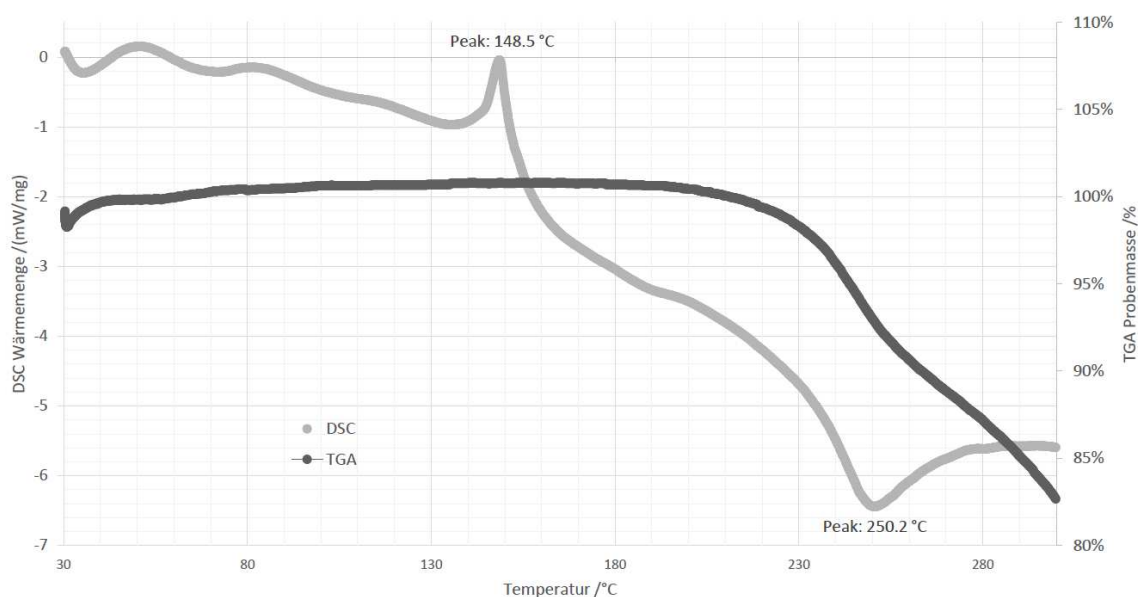
**Tabelle 3.22:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **25**.

Bindungslängen /pm	
P-Ga	240.6(4)-242.6(3)
Ga-C <sub>Et</sub>	194.5(13)-195.9(12)
P-Si	223.4(4)-224.2(5)
Bindungswinkel /°	
Ga-P-Si	123.71(17)-128.17(17)
Ga-P-Ga	88.21(11)-90.82(12)
P-Ga-P	89.37(12)-92.05(12)

**Abbildung 3.36:** Molekülstruktur von **25** im Kristall.

Verbindung **25** kristallisiert als farblose Blättchen in der monoklinen Raumgruppe *Cc* mit vier FE/EZ. Die Verbindung weist ein hohes Maß an Fehlordnung der organischen Substituenten auf. Auf struktureller Seite gibt es kaum Unterschiede gegenüber bekannten Heterocubanen. Die Winkel innerhalb des Cubus liegen nahe bei 90° während die P-Ga-Bindungslängen im Bereich ähnlicher Verbindungen liegen.<sup>[41,264]</sup> Verbindung **25** zeigt im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum, wie bereits beschrieben, ein Singulett bei -143 ppm.

Für präziserer Aussagen dieser thermisch bedingten Tetramerisierung wurde eine thermogravimetrische Analyse (TGA) in Kombination mit einer dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC = *differential scanning calorimetry*) von Verbindung **18** aufgenommen (Abb. 3.37).

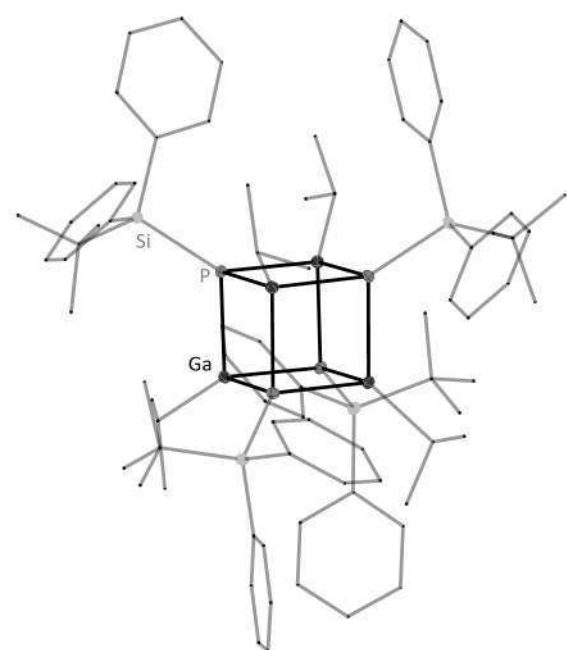


**Abbildung 3.37:** TGA-Kurve von Verbindung **18** im Argon-Strom im Bereich von 25 bis 300 °C.

Entgegen den Erwartungen konnten in dem gewählten Temperaturbereich keine Plateaus in dem Masseverlust ausgemacht werden, die den Verlust von Ethan bestätigen und auf die Bildung der monomeren Verbindung mit einer Doppelbindung hindeuten oder der Heterocubanverbindung hindeuten. Der Masseverlust setzt ab 220-230 °C ein und verläuft dann kontinuierlich. Dies legt nahe, dass bei der Temperatur, die für die Abspaltung des Ethans notwendig ist, auch die thermische Zersetzung der Verbindung beginnt. Die DSC-Kurve zeigt zwei relevante *Peaks*, zum einen bei 149 °C, was dem Schmelzpunkt der Verbindung entspricht, des Weiteren bei 250 °C, was dem Zersetzungspunkt dieser Verbindung entspricht.

### 3.4.2 Thermisches Verhalten von $[(\text{IMes})\text{iPr}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}(\text{tBu})\text{Ph}_2]$ (**21**)

Die Annahme verfolgend, dass die sterische Abschirmung an dem Galliumatom nicht ausreichend hoch ist um, nach der Bildung der Doppelbindungsstruktur, eine Di- bzw. Tetramerisierung mit einem zweiten Monomer zu verhindern, wurde die *iso*-propylsubstituierte Verbindung **21** verwendet. In einem NMR-Ansatz in deuterierten Toluol wurde die Probe auf 165 °C erhitzt. In dem aufgenommenen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigte sich ein nahezu vollständiger Umsatz zu einer Verbindung, die ein Singulett bei -147 ppm bildet. Die aus dieser Lösung erhaltenen Kristalle bestätigen auch hier die Bildung des Heterocubans in Form von Verbindung **26** (Abb. 3.38).



**Abbildung 3.38:** Molekülstruktur von **26** im Kristall.

**Tabelle 3.23:** Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **26**.

Bindungslängen /pm	
P-Ga	241.47(5)-244.61(6)
Ga-C <sub>iPr</sub>	199.17(18)
P-Si	225.85(7)
Bindungswinkel /°	
Ga-P-Si	122.85(2)-130.66(3)
Ga-P-Ga	88.62(2)-89.21(2)
P-Ga-P	90.77(2)-91.39(2)

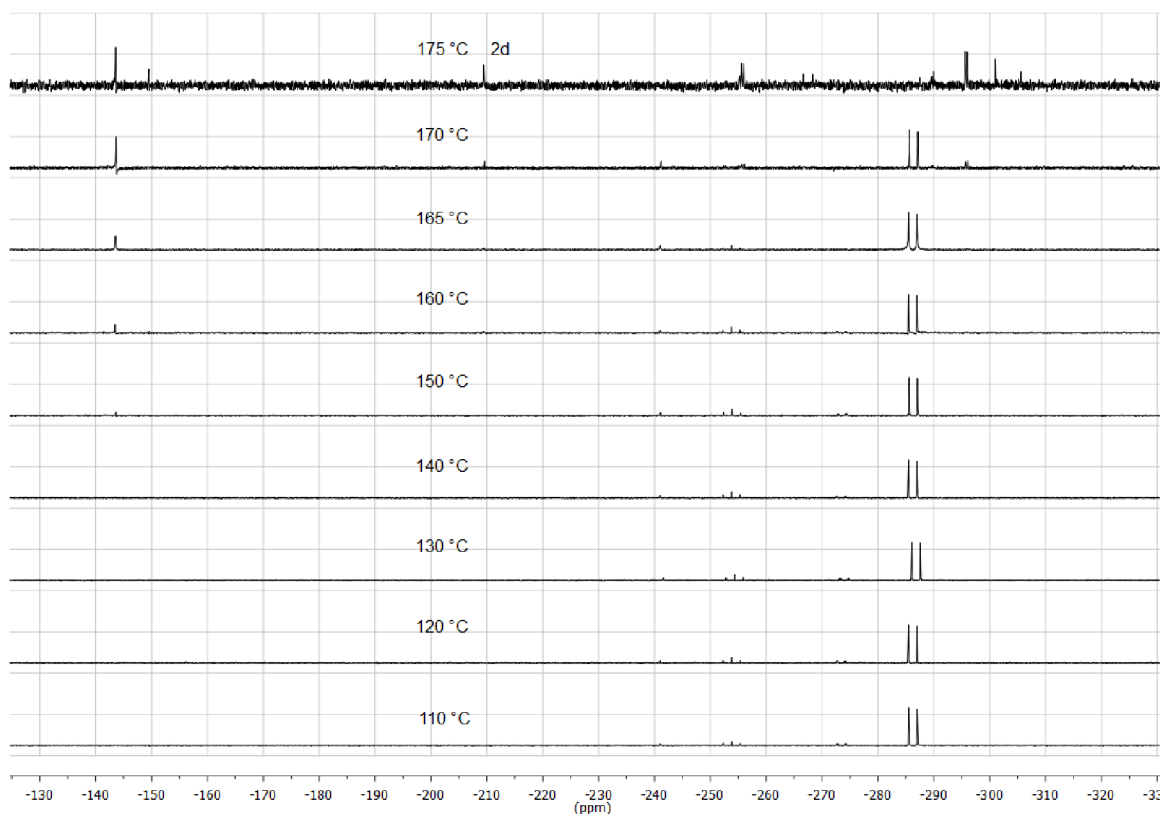
Diese Verbindung kristallisiert in Form farbloser Blöcke in der tetragonalen Raumgruppe  $I4_1/a$  mit vier FE/EZ. Sie weist im Vergleich zu dem vorherigen Heterocuban **25** keine nennenswerten Unterschiede auf und wird daher nicht im Detail erläutert. Letztlich die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung von -147 ppm sei an dieser Stelle genannt.

### 3.4.3 Thermisches Verhalten von $[(\text{IPr})\text{Et}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]$ (**17**)

Mittels der, durch das kleinere Carben IPr stabilisierten Verbindung  $[(\text{IPr})\text{Et}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]$  **17** sollte untersucht werden, ob der sterische Anspruch des NHCs einen entscheidenden Einfluss auf die Tetramerisierung hat. Ausgangspunkt hierfür waren temperaturabhängige  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen. Bei diesen wurde jeder Temperaturschritt für 12 Stunden gehalten und im Anschluss das entsprechende  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum aufgenommen (Siehe Abb. 3.39).

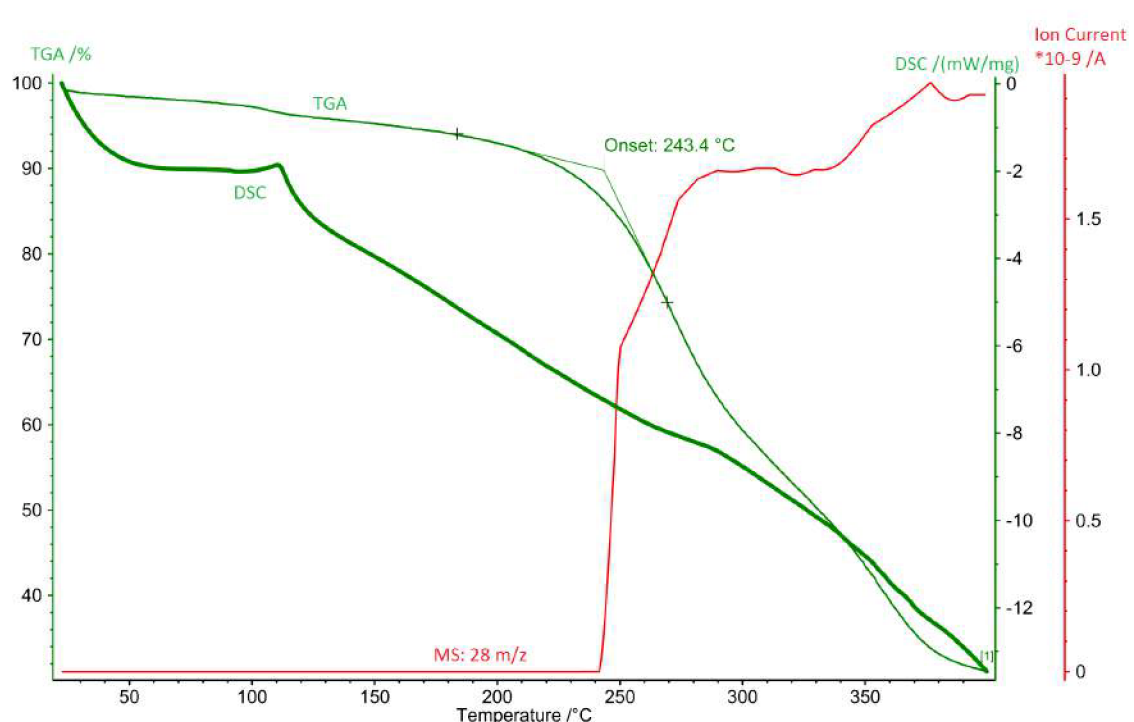
Bis zu einer Temperatur von 150 °C ist Verbindung **17** stabil und es ist nur das Signal des Monomers, ein Dublett bei -286 ppm, zu erkennen sowie ein kleines Triplett bei -253 ppm, welches dem primären Silylphosphan  $\text{H}_2\text{PSi}t\text{BuPh}_2$  entspricht und als Verunreinigung in der Probe enthalten war. Ab 160 °C bildet sich langsam ein Singulett bei -143 ppm, dass der Heterocubanstruktur **25** aus der vorherigen Untersuchung sehr ähnlich ist. Mit

zunehmender Temperatur verschiebt sich die Intensität immer weiter dorthin, bis bei 175 °C kein Monomer mehr vorhanden ist. Aus dem Produktgemisch, welches neben dem Heterocuban noch zwei Dubletts bei -295 ppm und -255 ppm beinhaltet ( $J = 47.7$  Hz und  $J = 50.2$  Hz), sowie weitere Singulets bei -209 ppm und -301 ppm, konnte bis zum aktuellen Zeitpunkt keine dieser Verbindungen isoliert werden.



**Abbildung 3.39:** Temperaturabhängige  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von **17** in Toluol- $\text{d}_8$ .

Die monomere Verbindung  $[(\text{IPr})\text{Et}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]$  **17** wurde weiterhin mittels thermogravimetrischer Analyse untersucht, jedoch in diesem Fall gekoppelt an ein Massenspektrometer. Auf diesem Wege sollten die Nebenprodukte identifiziert werden, welche während der Tetramerisierung eliminiert werden. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 3.40 dargestellt. An dieser Stelle war die Wahl des kleinen Carbens IPr von Vorteil, da dieses im Vergleich zu den größeren NHCs deutlich flüchtiger ist und entsprechend gut detektierbar sein sollte. Jedoch konnte während des ganzen Versuchs nur ein einziges Signal mittels Massenspektrometrie detektiert werden, welches einem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von  $m/z = 28$  entspricht. Dies entspricht Ethen als Abgangsgruppe und würde einer  $\beta$ -Hydrideliminierung zusammen mit der Abspaltung von Wasserstoff entsprechen. Ob tatsächlich parallel Wasserstoff abgespalten wurde ist ungeklärt, da der

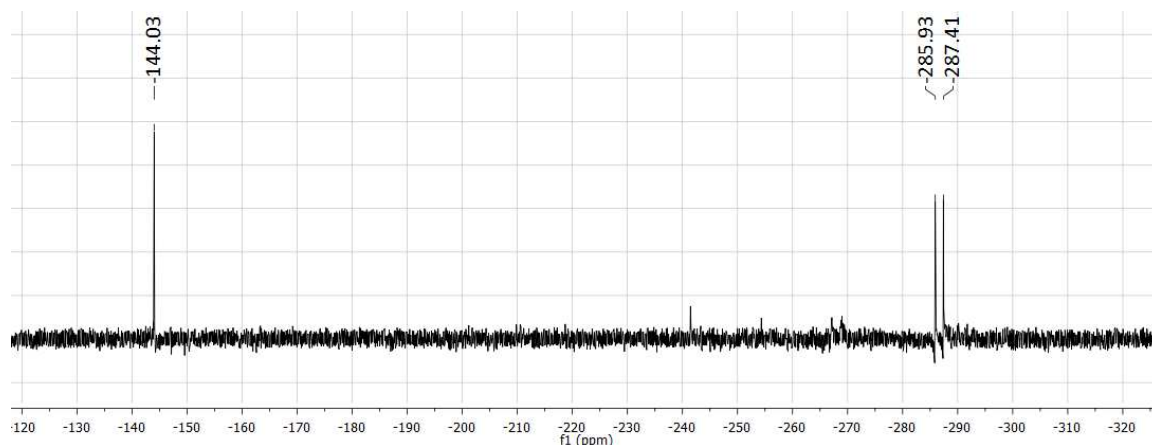


**Abbildung 3.40:** TGA-Kurve sowie Verlauf des Massendetektors von **17** im Argon-Strom im Bereich von 25 bis 400 °C.

Messbereich des Massenspektrometers nicht auf solch geringe Massen eingestellt war. Die Eliminierung des Ethens begann bei etwa 243 °C und verlief kontinuierlich bis zum Ende der Messung bei 400 °C. Jedoch zeigt auch der Massenverlust in diesem Falle keine klaren Stufen, anhand derer eine Zuordnung der Fragmente möglich wäre. Die DSC-Kurve zeigt bei 110 °C den Schmelzpunkt der Verbindung. Diese Ergebnisse indizieren die mögliche Bildung einer Doppelbindung bei 243 °C ohne die Abspaltung des Carbens.

Zur Bestätigung dieser These wurde die Reaktion bei gleichen Bedingungen in einem Schlenkrohr ohne Lösungsmittel durchgeführt. Der Schmelzpunkt konnte bestätigt werden und auch eine Gasentwicklung war erkennbar. Nachdem die Probe für 30 Minuten auf 250 °C erhitzt wurde, wurde der Rückstand gelöst und mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie untersucht. Das erhaltene Spektrum ist in Abbildung 3.41 dargestellt. Erkennbar sind zwei Signale, das Edukt als Dublett bei -286 ppm sowie die Heterocubanverbindung **25** bei -144 ppm. Diese Beobachtungen und die Ergebnisse der TGA-Messungen legen nahe, dass die mögliche monomere Struktur mit Ga=P-Doppelbindung zwar gebildet wurde, jedoch in Lösung nicht stabil war. Spektroskopische Untersuchungen ohne Lösungsmittel sowie analoge Reaktionen der Monomere mit größeren NHCs stehen zum aktuellen Zeitpunkt noch aus.





**Abbildung 3.41:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von Verbindung 17 nach Erhitzen auf 250 °C.

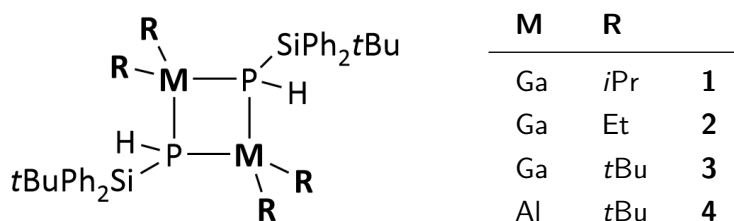
Die durchgeführten Untersuchungen mittels TGA samt Massenspektrometrie sowie die temperaturabhängigen NMR-Messungen verdeutlichen, dass die Bildung der Heterocubanstruktur in Lösung deutlich schneller stattfindet als im Festkörper. Unterdessen kann die Bildung einer monomeren Verbindung mit Ga=P-Doppelbindung nicht direkt ausgeschlossen werden, da sie war in Lösung zu der Heterocubanverbindung weiter reagierte, die TGA-Untersuchungen jedoch die Abspaltung des NHC-Liganden nicht klar bestätigen konnten. Zu den Möglichkeiten, mit denen diese Verbindung dennoch isoliert werden kann, zählt einerseits die Wahl eines noch günstigeren Eliminierungsproduktes wie beispielsweise  $\text{H}_2$ , welcher dann nicht thermisch sondern mittels UV-Bestrahlung eliminiert wird. Andererseits bietet die Absättigung des freien Elektronenpaars der Phosphoratome mittels einer zusätzlichen Lewis-Säure die Möglichkeit die Tetramerisierung zu unterbinden.



## 4 Zusammenfassung

### Endocyclisch stabilisierte Vierringe des Typs $[R_2MP(H)SiR'_3]_2$

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit gelang es, die literaturbekannten, cyclischen 13/15-Verbindungen der allgemeinen Formel  $[R_2MPR'_2]_2$  um mehrere Derivate zu erweitern, die variierenden sterischen Anspruch der organischen Substituenten des Metallatoms aufweisen und durch phosphorgebundene Wasserstoffatome weiter funktionalisierbar sind (Typ I, Schema 4.1).



**Schema 4.1:** Zusammenfassung der dargestellten cyclischen Verbindungen des Typs  $[R_2MP(H)SiR'_3]_2$  mit endocyclischer Stabilisierung (Typ I).

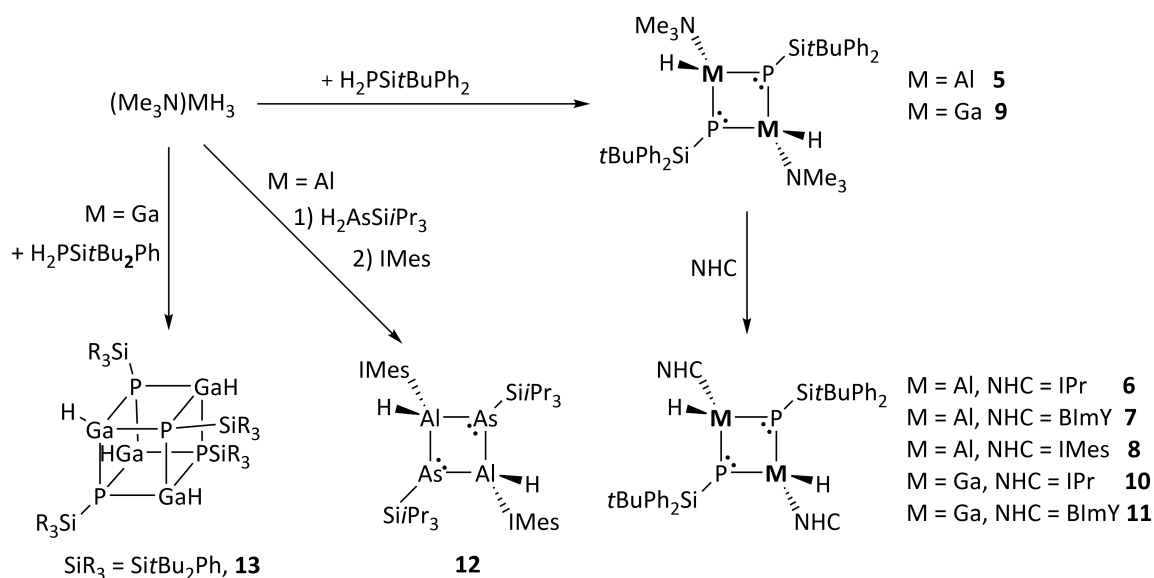
Der strukturelle und elektronische Vergleich dieser Verbindungen untereinander sowie mit literaturbekannten Derivaten offenbart einige Trends:

- Mit zunehmendem sterischen Anspruch der organischen Substituenten des Metallatoms findet eine Aufweitung des Winkels zwischen den phosphorgebundenen Silylgruppen und der Ringebene statt. Entsprechend wird dieser Si-P-P-Winkel zunehmend größer, ausgehend von  $146^\circ$  (für  $R = Et$ ) über  $154^\circ$  (für  $R = iPr$ ) bis  $165^\circ$  (für  $R = tBu$ ).
- Gleichzeitig sinkt die Reaktivität der cyclischen Verbindungen gegenüber Lewis-Basen mit steigendem sterischen Anspruch der metallgebundenen organischen Substituenten drastisch. Während bei den Ethyl- und *iso*-Propylsubstituierten Derivaten **1** und **2** eine Spaltung der Ringstruktur durch *N*-Heterocyclische Carbene möglich war und zu monomeren Verbindungen führte, konnte die *tert*-Butylsubstituierte cyclische Verbindung **3** nur mit kleineren Lewis-Basen wie DMAP zur Reaktion gebracht werden.

Die aus den *tert*-Butylsubstituierten Triorganylen des Aluminiums und Galliums dargestellten Verbindungen **3** und **4** sind in dem Kontext dieser Arbeit von besonderer Bedeutung, da sie die maximal mögliche, synthetisch erreichbare, sterische Abschirmung um die Metallatome bieten.

### Exocyclisch stabilisierte cyclische Verbindungen des Typs [(LB)HMPSiR'<sub>3</sub>]<sub>2</sub>

Ausgehend von den Metallhydriden in Form der Trimethylaminaddukte [(Me<sub>3</sub>N)MH<sub>3</sub>] (M = Al, Ga), in Kombination mit einem primären Silylphosphan, konnten die cyclischen Verbindungen **5** und **9** mit seltener, exocyclischer Stabilisierung durch die Lewis-Base Trimethylamin erhalten werden (Schema 4.2, Typ II). Mittels Substitution der Trimethylaminliganden durch *N*-Heterocyclische Carbene als stärkere Lewis-Basen waren zudem die größeren Systeme **6**, **7**, **8**, **10** und **11** zugänglich. Auf Basis des primären Silylarsans H<sub>2</sub>AsSiPr<sub>3</sub>, sowie der darauf folgenden Umsetzung mit dem Carben IMes, gelang die Darstellung der viergliedrigen Ringverbindung [(IMes)HAlAsSiPr<sub>3</sub>]<sub>2</sub> **12**.



**Schema 4.2:** Darstellungsweg der erhaltenen endocyclisch stabilisierten Cyclen des Typs II sowie der Heterocubanstruktur **13**.

Diese cyclischen Verbindungen unterscheiden sich mit ihrer *butterfly*-artigen Struktur signifikant von den zuvor beschriebenen, endocyclisch stabilisierten Derivaten **1**-**4**. Die exocyclische Stabilisierung führt zudem dazu, dass die freien Elektronenpaare der Phosphoratome nicht mehr am Bindungsgeschehen beteiligt sind, was in hohem Maße zu der gefalteten Struktur beiträgt und Ursache für die verstärkte elektronische Abschirmung der

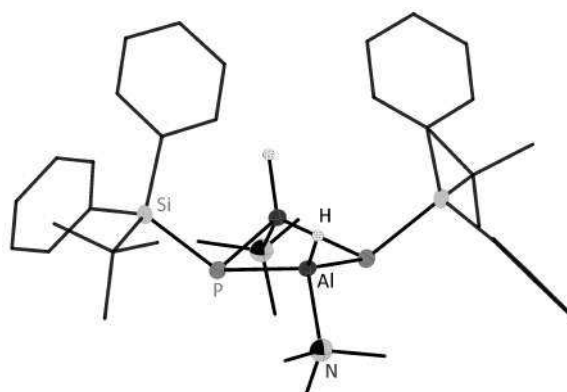


Abbildung 4.1: Molekülstruktur von Verbindung 5.

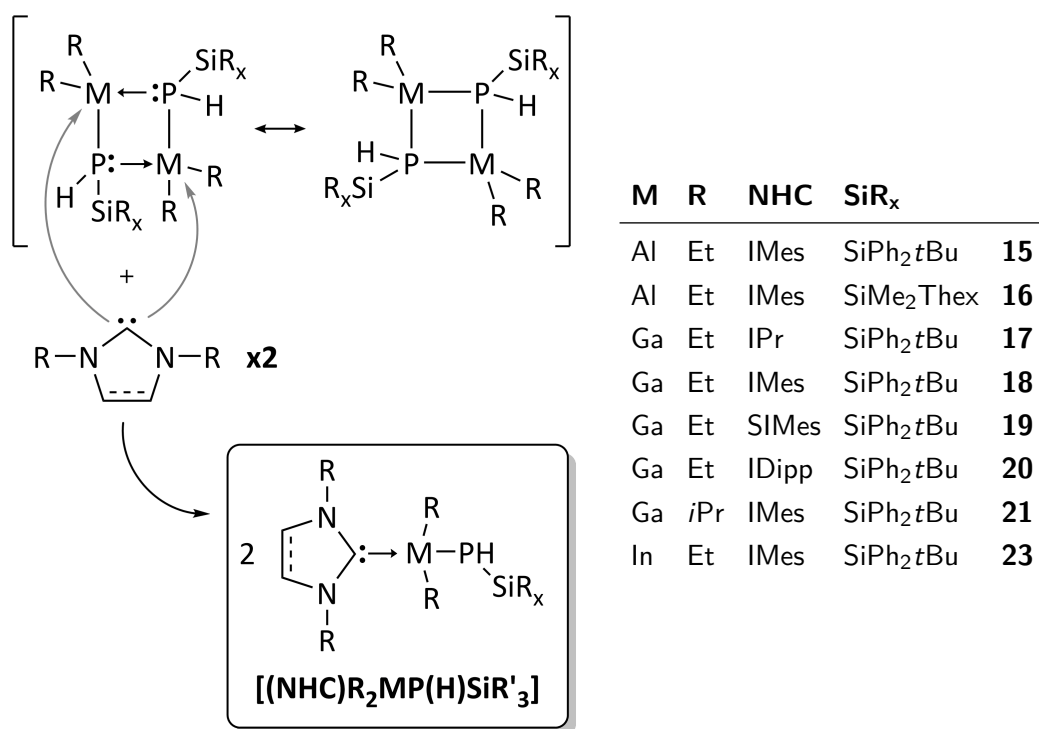
Phosphoratome ist. Letztere sorgt für eine deutliche Hochfeldverschiebung des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals. Zusammen mit der elektronischen Sättigung durch die externe Lewis-Base ergibt dies eine erhöhte Elektronendichte an den Metallatomen und einen damit verbundenen, verstärkt hydridischen Charakter der Wasserstoffatome. Dieser bietet neben den freien Elektronenpaaren der Phosphoratome eine Position für weiterführende Funktionalisierung der cyclischen Verbindungen.

Durch die Substitution mittels *N*-Heterocyclischer Carbene (Verbindungen **6**, **7**, **8**, **10** und **11**) steigt der sterische Druck auf den Cyclus und es kommt zu einer zunehmenden Planarisierung der gefalteten Struktur mit einem Maximum in Form des nahezu planaren Rings  $[(\text{IMes})\text{HAlAsSiPr}_3]_2$  **12** (Faltungswinkel:  $12.6^\circ$  entlang der Al-Al-Achse bzw.  $15.3^\circ$  entlang As-As). Quantenchemische Berechnungen auf Basis des IMes-stabilisierten Aluminiumrings **8** unterstützen diese Beobachtungen und machen zudem die gewünschte Monomerisierung wahrscheinlich, sofern ausreichend große NHCs in Kombination mit anspruchsvollen Substituenten am Metallatom (*tert*-Butylgruppen) verwendet werden. Unterdessen konnte mit der Heterocubanstruktur  $[\text{HGaPSiBu}_2\text{Ph}]_4$  **13** der Fall eines zu großen Substituenten bei gleichzeitig zu schwach gebundener Lewis-Base demonstriert werden (Schema 4.2, links). Auf struktureller und elektronischer Ebene weisen die *N*-Heterocyclischen Carbene eine überlegene  $\sigma$ -Donorstärke im Vergleich zu dem eingangs verwendeten Trimethylamin auf. Dies führt zu einer noch höheren Elektronendichte am Metallatom und erhöht gleichzeitig die Stabilität der cyclischen Verbindungen merklich. Im Gegensatz dazu verhindert diese hohe  $\sigma$ -Donorstärke, dass die entsprechenden Vorläufer des Typs  $[(\text{NHC})\text{MH}_3]$  direkt als Edukte für die Darstellung cyclischer Verbindungen verwendet werden, da die Reaktivität dieser Metallhydride zu weit abgesenkt ist um eine Wasserstoff-eliminierung mit dem primären Silylphosphan zu erreichen. Dies wird am Beispiel der Verbindung  $[(\text{DMAP})\text{GaH}_3]$  **14** klar, welche bereits zu unreaktiv ist, um eine Ringbildung mit einem primären Silylphosphan zu induzieren, trotz der geringeren Lewis-Basizität des DMAP-

Liganden im Vergleich zu den *N*-Heterocyclischen Carbenen.

### Monomere 13/15-Verbindungen

Während es bei der Reaktion der cyclischen Verbindungen des Typs **II** mit NHCs zu einem Ligandenaustausch unter Beibehaltung der Ringstruktur kam (*vide supra*), konnten die zu Beginn beschriebenen cyclischen Verbindungen des Typs **I** mit endocyclischer Wechselwirkung durch Lewis-Basen gespalten werden. Es konnten deren monomere, NHC-stabilisierte Derivate erhalten werden (Schema 4.3).



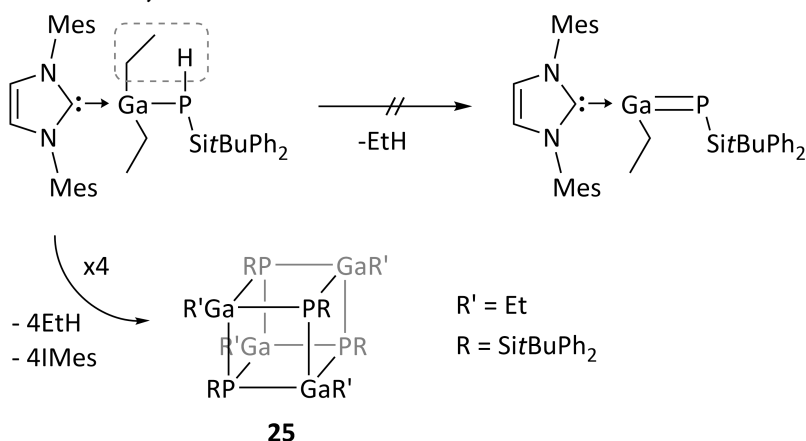
**Schema 4.3:** Schematischer Syntheseweg zu monomeren Verbindungen des Typs [(NHC)R<sub>2</sub>MP(H)SiR'<sub>3</sub>] und Zusammenfassung der erhaltenen Strukturen.

Durch Vergleich der strukturellen sowie elektronischen Parameter konnten Beziehungen zwischen der erhaltenen Struktur und den Silylsubstituenten sowie den eingesetzten NHCs und Metallorganylanen hergestellt werden. Der Einfluss verschieden großer Silylsubstituenten auf die Struktur der monomeren Verbindungen konnte anhand der Aluminiumbasierten Verbindungen [(IMes)Et<sub>2</sub>AlPHSi<sup>*t*</sup>BuPh<sub>2</sub>] **15** sowie [(IMes)Et<sub>2</sub>AlPHSiMe<sub>2</sub>Thex] **16** dargestellt werden. Obwohl Verbindung **15** einen anspruchsvollen Substituenten trägt und Verbindung **16** eine deutlich weniger anspruchsvolle Silylgruppe beinhaltet, sind die strukturellen Unterschiede der beiden Verbindungen gering und damit der Einfluss der Silylgruppe

nahezu irrelevant. Im Gegensatz dazu konnte durch den Vergleich unterschiedlicher NHCs auf Basis des Systems  $[(\text{NHC})\text{Et}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]$  gezeigt werden, dass die NHCs sowohl durch ihre Größe als auch die leicht variierenden Donoreigenschaften einen Einfluss auf die Struktur der monomeren Spezies haben. Die strukturellen Differenzen dieser Verbindungen treten nur schwach auf und sind primär bei kleinen NHCs wie dem verwendeten IPr in einer Aufweitung des  $\text{C}_{\text{NHC}}\text{-Ga-P}$ -Winkels zu bemerken. Die Donorstärke der verschiedenen Carbene findet erwartungsgemäß bei dem gesättigten SiMes ein Maximum, womit die literaturbekannten Beobachtungen bestätigt werden konnten. Die im Rahmen der Verbindungen  $[(\text{IMes})i\text{Pr}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]$  **21** und  $[(\text{DMAP})t\text{Bu}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_2]$  **22** verwendeten größeren Substituenten am Metallatom (*iso*-Propyl bzw. *tert*-Butyl) führten zu einer Aufweitung des Torsionswinkels ( $\text{C}_{\text{NHC}}\text{-M-P-Si}$ ) und üben damit einen größeren Einfluss auf die strukturellen Parameter aus als die NHCs oder Silylsubstituenten. Dieses Kapitel abschließend konnten zudem zwei Beispiele für monomere Verbindungen der höheren Homologen Indium (**23**) und Arsen (**24**) dargestellt werden, deren größere Atomradien einen vergleichbaren Effekt haben.

### Thermische Untersuchungen der monomeren Verbindungen

Zuletzt wurde das thermische Verhalten ausgewählter monomerer Verbindungen untersucht, mit der Intention, durch  $\beta$ -Alkaneliminierung eine  $\text{M}=\text{P}$ -Doppelbindung zu generieren. Als Ausgangspunkt diente hierbei die Galliumverbindung  $[(\text{IMes})\text{Et}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]$  **18** mit moderatem sterischen Anspruch des IMes-Carbens und Ethylgruppen am Galliumatom. Diese bilden, zusammen mit dem Wasserstoffatom des Phosphoratoms, Ethan als gasförmiges Produkt der Eliminierung (siehe Schema 4.4). Die temperaturabhängigen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen zeigten bei Temperaturen von etwa 160 °C einen fast vollständigen Umsatz, dessen Produkt jedoch die Heterocubanstruktur  $[\text{EtGaPSi}t\text{BuPh}_2]_4$  **25** darstellt.



**Schema 4.4:** Schematische Darstellung der thermisch induzierten Tetramerisierung von **18** zu **25**.

Dies wurde durch eine Ampullenreaktion in größerer Ansatzmenge bei gleicher Reaktionsführung und den daraus erhaltenen Einkristallen bestätigt. Thermogravimetrische Untersuchungen des Monomers  $[(\text{IMes})\text{Et}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]$  **18** im Bereich von 50-300 °C zeigten ein unterschiedliches Verhalten der Verbindung **18** im Festkörper als bei den Reaktionen in Lösung. Es konnte ein ab 220-230 °C einsetzender, konstanter Masseverlust beobachtet werden. Dieser beinhaltete keine Plateaus, deren Massedifferenz zu der Ausgangsverbindung der Abspaltung von Ethan oder des NHCs entsprechen können. Dies legt nahe, dass die Bildung der monomeren Verbindung mit Ga=P-Doppelbindung mit der thermischen Zersetzung der Verbindung einhergeht.

Untersuchungen der *iso*-Propylsubstituierten Verbindung  $[(\text{IMes})i\text{Pr}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]$  (**21**) bei 165 °C in Toluol bestätigten das Verhalten der monomeren Verbindungen in Lösung durch die Bildung der Heterocubanstruktur  $[i\text{PrGaPSi}t\text{BuPh}_2]_4$  **26**.

Für vergleichende Studien wurde die monomere Verbindung  $[(\text{IPr})\text{Et}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]$  **17**, mit dem kleineren Carben IPr als stabilisierende Lewis-Base, ebenfalls einer temperaturabhängigen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messung unterzogen. Auch hier konnte die Bildung der Heterocubanstruktur **25** beobachtet werden. Dazu konnten mehrere, bis *dato* nicht isolier- oder identifizierbare, Verbindungen in dem chemischen Verschiebungsbereich des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums von -255 bis -300 ppm ausgemacht werden. Anschließende massenspektrometrisch gekoppelte TGA-Untersuchungen zeigten die Abspaltung von Ethen bei 243 °C, ohne dass der IPr-Ligand im selben Zug eliminiert wurde. Dies deutete auf die Bildung der Doppelbindungsstruktur hin. Bei der folgenden, lösungsmittelfreien Reaktion bei 250 °C konnte eine Gasentwicklung beobachtet werden, die der Abspaltung des Ethens entsprach. Nach Aufarbeitung des Rückstands war jedoch nur die Umsetzung zu der Heterocubanstruktur NMR-spektroskopisch zu erkennen. Dies legt nahe, dass die monomere Verbindung mit M=P-Doppelbindung zwar gebildet werden kann, jedoch in Lösung nicht stabil ist.

### Schlussfolgerung

Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnen Ergebnisse konnten einerseits die bereits bekannten, viergliedrigen Cyclen um neue Derivate erweitern, andererseits war es darauf aufbauend erstmalig möglich, monomere, NHC-stabilisierte 13/15-Verbindungen darzustellen. Diese konnten charakterisiert und bezüglich ihrer strukturellen und elektronischen Unterschiede beschrieben werden. Auch die Abhängigkeit dieser Parameter durch unterschiedliche Substitution des Metallatoms, des Silylphosphans und variierende NHCs konnte beschrieben werden. Zuletzt war es möglich, das thermische Verhalten dieser monomeren Addukte zu untersuchen. Auf Basis der temperaturabhängigen NMR-Untersuchungen und den thermogravimetrischen Analysen konnten vielversprechende Erkenntnisse zur Bildung



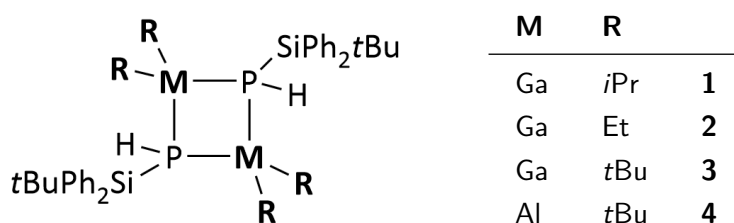
einer M=P-Doppelbindung gewonnen werden, die eine hervorragende Grundlage für weiterführende Untersuchungen bieten.



## 5 Summary

### Endocyclic stabilized four-membered cycles of the type $[R_2MP(H)SiR'_3]_2$

At the beginning of the present work it was possible to add several new examples of cyclic, four-membered 13/15-compounds of the type  $[R_2MP(H)SiR'_3]_2$  to the literature known ones. They include large, sterically demanding substituents as well as hydrogen atoms at the phosphorus atoms for further functionalization (type I, scheme 5.1)



**Scheme 5.1:** Summary of four-membered cycles of the type  $[R_2MP(H)SiR'_3]_2$  with endocyclic stabilization (type I) presented in this work.

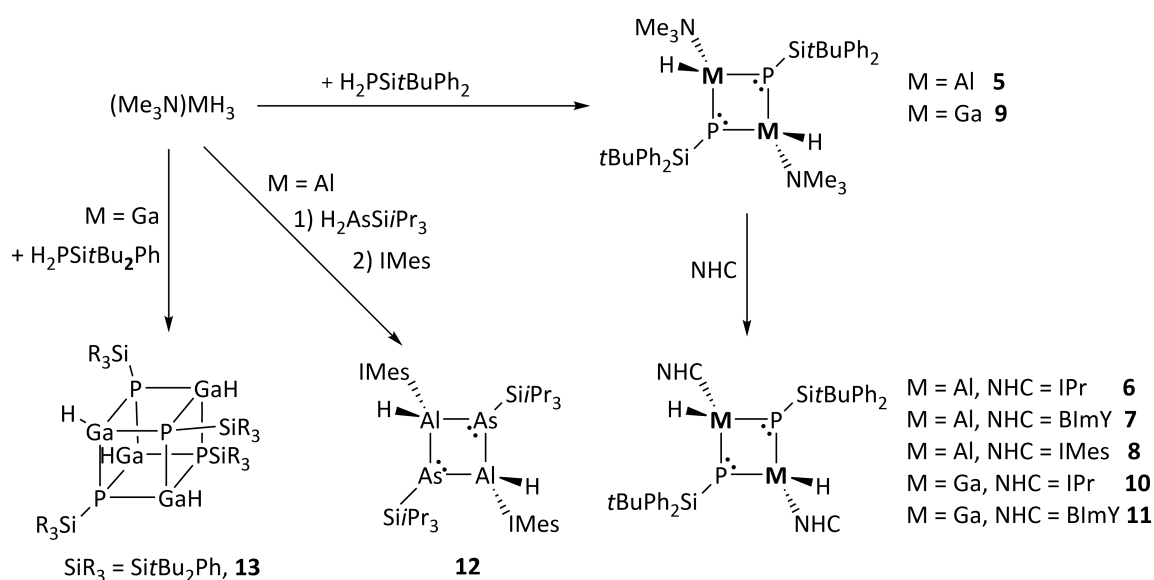
Several trends can be established by comparing the structural and electronic properties among the new compounds as well as with literature known derivatives:

- Increased the steric demand of the metal-bounded groups results in an enlargement of the angle between the silylsubstituents and the annular plane. The correspondent Si-P-P-angle increases from  $146^\circ$  ( $R = Et$ ) to  $154^\circ$  ( $R = iPr$ ) to  $165^\circ$  ( $R = tBu$ ).
- At the same time, the reactivity of the sterically encumbered cycles towards lewis-bases is dramatically reduced. In case of the ethyl- or *iso*-propyl-substituted derivatives **1** and **2**, a cleavage of the ringstructure by *N*-heterocyclic carbenes is possible and offers monomeric compounds. On the other side, a reaction of the *tert*-butyl-substituted cycle **3** is only observed for small lewis-bases like DMAP.

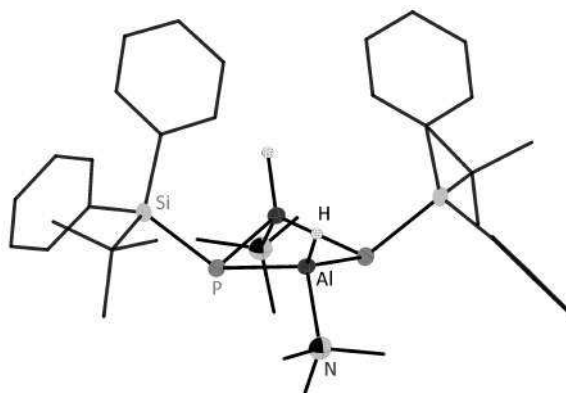
The *tert*-butyl-substituted compounds, obtained by reaction of  $tBu_3M$  ( $M = Al, Ga$ ) with primary silylphosphines, play an important role within this work because they offer the highest possible steric demand available at the metal atoms, which is still synthetically reachable within four-membered cycles.

### Exocyclic stabilized four-membered cycles of the type [(LB)HMPSiR'<sub>3</sub>]<sub>2</sub>

Via reaction of the trimethylamine-adducts of the metalhydrides [(Me<sub>3</sub>N)MH<sub>3</sub>] (M = Al, Ga) with primary silylphosphines the four-membered cycles **5** and **9** were obtained. They show the rare motif of exocyclic stabilized metal atoms by the lewis-base Me<sub>3</sub>N (type **II**). By the means of ligand exchange, the lewis-base were replaced by *N*-heterocyclic carbenes as stronger bases. This allowed access for the compounds **6**, **7**, **8**, **10** and **11** (scheme 5.1). On the basis of the primary silylarsine H<sub>2</sub>AsSiPr<sub>3</sub> and the metalhydride [(Me<sub>3</sub>N)AlH<sub>3</sub>], followed by a ligand exchange with IMes, the four-membered cycle [(IMes)HALAsSiPr<sub>3</sub>]<sub>2</sub> were obtained.



**Scheme 5.2:** Synthetic pathway to exocyclic stabilized four-membered cycles of type (**II**) as well as of the heterocubane structure **13**.



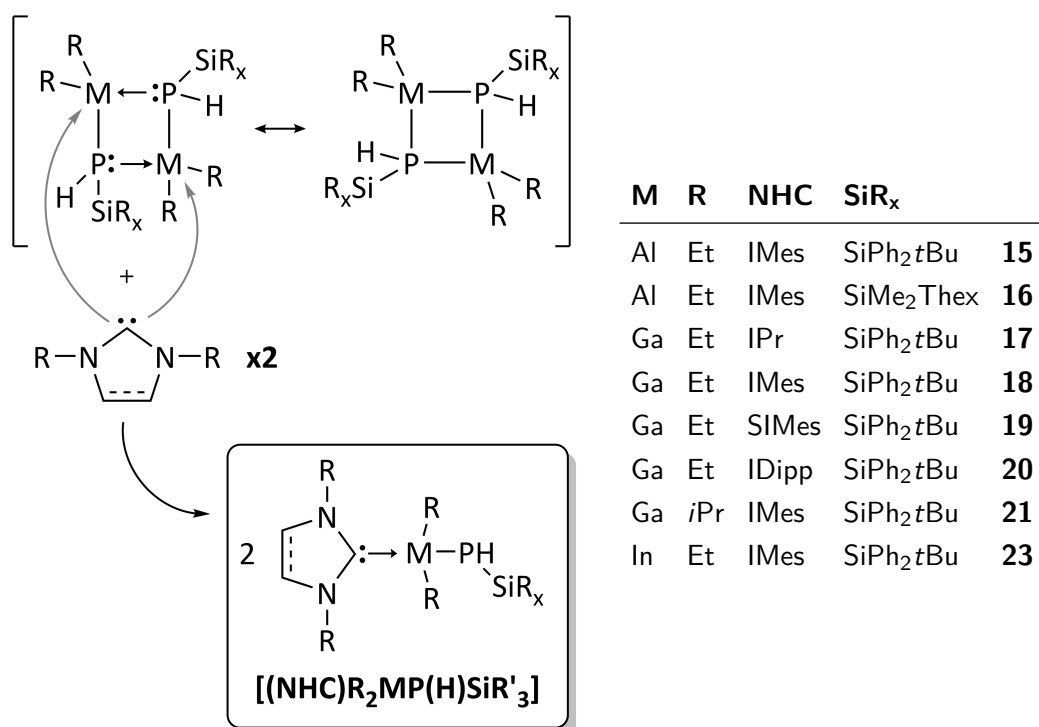
**Figure 5.1:** Molecular structure of **5**.

The exocyclic stabilized ring systems offer a butterfly-like structure and differ therefore significantly from the aforementioned endocyclic stabilized derivatives **1-4**. This kind of stabilization leads to a non-bonding lone pair on the phosphorus atoms, which accounts to a great extent to the folded structure. The increased electronic shielding of the phosphorus atoms is also based on this effect, whereby a significant shift towards the high field can be observed in the  $^{31}\text{P}$ -NMR-spectra. Altogether, the metal atoms feature a higher electron density and therefore a more hydridic character of the thereto linked hydrogen atoms. This provides a useful point for further functionalization.

The ligand exchange by *N*-heterocyclic carbenes (compounds **6**, **7**, **8**, **10** and **11**) leads to an increased steric pressure on the cycle, resulting in a decreased folding. This trend reaches its highest level with the aforementioned arsenic structure  $[(\text{IMes})\text{HAlAsSiPr}_3]_2$  **12** (folding angle along the Al-Al-axis:  $12.6^\circ$  respectively  $15.3^\circ$  along As-As). Quantumchemical calculations support this assumption and show a possible pathway towards monomeric structures by combining large NHCs like IMes together with metal bounded, sterically demanding *tert*-butyl-groups instead of hydrogen atoms. Meanwhile, the heterocubane structure  $[\text{HGaPSi}t\text{Bu}_2\text{Ph}]_4$  **13** illustrates the case wherein an oversized silylsubstituent is used. Herein, the weak lewis base  $\text{Me}_3\text{N}$  cannot afford enough stabilization to prevent its separation and the following tetramerization (scheme 5.2, left side). Regarding the structural and electronic parameters of these complexes, the supreme  $\sigma$ -donor capabilities of *N*-heterocyclic carbenes in comparison to the  $\text{NMe}_3$ -ligand were confirmed. The coordination by the NHCs further increases the electron density of the metal atom and contributes largely to the stability of the cyclic systems. On the other hand, it is not possible to directly use the  $[(\text{NHC})\text{MH}_3]$  complexes as starting material for the ring synthesis since, through the electronic stabilization by the NHCs, their reactivity is lowered to such an extent that the hydrogen elimination does not occur. This is confirmed by compound  $[(\text{DMAP})\text{GaH}_3]$  **14**, whose reactivity is already too low to induce the formation of a cycle, even though the DMAP-ligand is a less lewis-basic ligand compared to the *N*-heterocyclic carbenes.

### Monomeric 13/15-compounds

In contrast to the above mentioned ligand-substitution in type **II** cycles, the analogical reaction of NHCs with type **I** cycles results in a cleavage of the cyclic structure and the monomeric, NHC-stabilized compounds **15-23** were obtained (scheme 5.3).



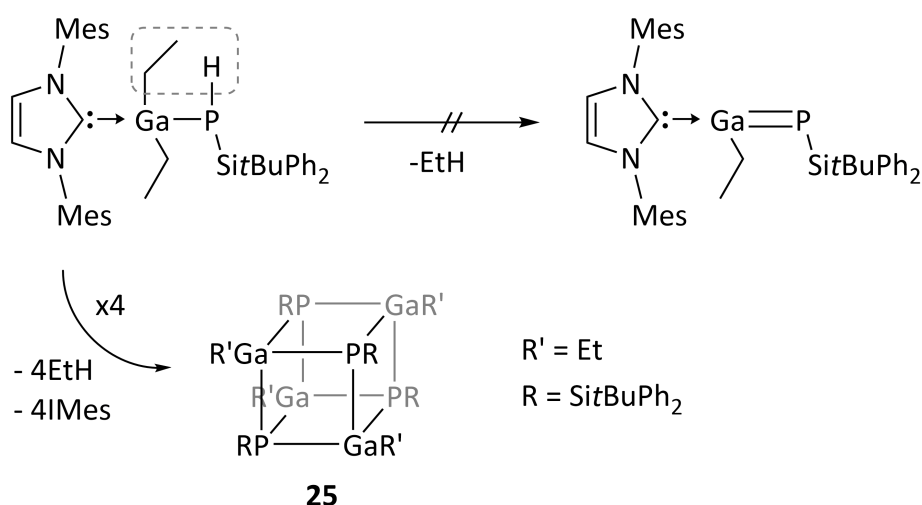
**Scheme 5.3:** Synthesis and summary of the herein characterized monomeric compounds.

By comparing the structural and electronic parameters, several relations between the obtained monomeric structure and the used silylsubstituents, respectively *N*-heterocyclic carbenes, were observed. On the one hand, the influence of the size of the silylsubstituents is described by both aluminium-based compounds [(IMes)Et<sub>2</sub>AlP(H)Si<sup>*t*</sup>BuPh<sub>2</sub>] **15** and [(IMes)Et<sub>2</sub>AlP(H)SiMe<sub>2</sub>Thex] **16**, whereof the first implies a huge silylgroup and the latter provides an example of a less sterically hindered silylsubstituent. However, the resulting differences in the monomeric structures are virtually irrelevant. On the other hand, by changing the NHC, as depicted by the compounds **17-20** of the overall system [(NHC)Et<sub>2</sub>GaPHSi<sup>*t*</sup>BuPh<sub>2</sub>], the difference in size and electronic properties of the NHCs influences the monomeric species. Yet, there is only a slight difference in the structural parameters when comparing the complexes of larger NHCs with smaller ones. This differences are especially noticeable for compound **17**, containing the small IPr carbene, wherein an increase of the C<sub>NHC</sub>-Ga-P-angle is visible. The difference in σ-donor capability amongst the herein used *N*-heterocyclic carbenes is fairly small, yet an effect on the structure by differing C<sub>NHC</sub>-bond lengths and NCN-angles is noticeable. This is maximized by the SIMes-complex **19** and therefore confirms the literature known facts. By the use of larger metal-bounded substituents like *iso*-propyl in [(IMes)*i*Pr<sub>2</sub>GaPHSi<sup>*t*</sup>BuPh<sub>2</sub>] **21** or *tert*-butyl in [(DMAP)<sup>*t*</sup>Bu<sub>2</sub>GaPHSi<sup>*t*</sup>BuPh<sub>2</sub>] **22**, a significant increase in the C<sub>NHC</sub>-M-P-Si torsion

angle is visible. The metal-bounded substituents therefore have larger influence on the monomeric structure than the silylgroups or the NHCs. Finally it was possible to transfer this synthetic pathway to the compounds of the higher homologues indium (**23**) and arsenic (**24**), whose larger atomic radii have an effect on the monomeric structure similar to the silylgroups.

### Thermal behaviour of the monomeric compounds

The last part of this thesis pays attention to the thermal behaviour of chosen monomeric compounds, with the objective of generating a M=P double bond via  $\beta$ -alkane elimination. Beginning with the gallium derivative  $[(\text{IMes})\text{Et}_2\text{GaP(H)Si}t\text{BuPh}_2]$  **21**, which combines a moderate steric demand with ethylgroups. The latter can form ethane with the phosphorus-bounded hydrogen atoms, which is as a suitable, volatile product of the elimination reaction. Temperature dependent  $^{31}\text{P}$ -NMR measurements indicate a nearly complete conversion of the monomeric compound at 160 °C, whose product is not the desired double bounded structure but the heterocubane  $[\text{EtGaPSi}t\text{BuPh}_2]_4$  **25** (scheme 5.4). A larger approach in a fused vial yielded single crystals which confirmed the spectroscopic observations.



**Scheme. 5.4:** Thermally induced tetramerization of the monomeric compound **18** to the heterocubane **25**.

Thermogravimetric investigations of the monomeric compound  $[(\text{IMes})\text{Et}_2\text{GaP(H)Si}t\text{BuPh}_2]$  **18**, in the range of 50-300 °C, display a different behaviour of the solid material compared to the reactions in solution. A constant loss of mass is observed, which begins at 220-230 °C and shows no signs of plateaus which could indicate the formation of the double bounded structure or the heterocubane. This suggests that

the formation of the double bond and the thermal decomposition take place at the same temperature.

These observations were confirmed by an analogue reaction of the monomeric compound [(IMes)*i*Pr<sub>2</sub>GaP(H)Si*t*BuPh<sub>2</sub>] **21** at 165 °C in toluene, which only yielded the corresponding heterocubane [(*i*PrGaPSi*t*BuPh<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] **26**.

Comparative temperature dependent <sup>31</sup>P-NMR studies on the monomeric compound [(IPr)Et<sub>2</sub>GaP(H)Si*t*BuPh<sub>2</sub>] **17**, which contains the small carbene IPr, also displayed the heterocubane structure as major product. In addition, few other compounds with <sup>31</sup>P-NMR resonance signals in the range of -255 to -300 ppm were observed yet not isolated nor characterized. Subsequent TGA-measurements coupled to mass spectrometry display the elimination of ethene at 243 °C without the separation of the IPr ligand. This indicates the formation of the double bounded structure. In a solvent free reaction at 250 °C, the evolution of gas was observed, which is consistent with the loss of ethene. After work-up of the residue NMR-spectroscopic analysis only revealed the formation of the heterocubane structure. This suggests that the monomeric, double-bounded structure is formed yet is not stable in solution.

## Conclusion

Based on this work, the already known four-membered cycles were extended by several new derivatives and, for the first time, monomeric NHC-stabilized 13/15-compounds were obtained, characterized and compared. Furthermore, the influence of different substituents of the metal atom, of different silylgroups and of different NHCs on the electronic and structural parameters was described. Finally, the thermal behaviour of the monomeric complexes was observed via temperature dependent NMR-spectroscopy and thermogravimetric analysis. Both offered an insight into the thermally induced formation of the M=P-double bond and provide a basis for further investigations.







## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Arbeitstechnik & Methoden

#### 6.1.1 Arbeitstechnik

Alle durchgeführten Arbeitsschritte wurden aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der eingesetzten und dargestellten Verbindungen unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem Argon bzw. Stickstoff mit Hilfe der Schlenktechnik durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet, frisch destilliert und unter Argon (Reinheitsgrad 5.0, Firma PRAX-AIR) in kleinen Mengen von einem Liter aufbewahrt.<sup>[265]</sup>

Die Lagerung und Einwaage von luftempfindlichen Feststoffen sowie die Probenvorbereitung für NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Massenspektrometrie erfolgten in einer Glovebox (*Labstar* der Firma M. BRAUN) unter Argonatmosphäre.

#### 6.1.2 Analytische Methoden

##### Mikroelementaranalyse

Die Elemente C, H und S wurden, in gepressten Zinntiegeln, durch Verbrennungsanalyse mit dem Gerät ELEMENTAR *Vario Micro Cube* (C, H, N, S) in der Service-Abteilung der Philipps-Universität Marburg bestimmt. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

##### Massenspektrometrie

Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden an einem *LTQ-FT Ultra* der Firma THERMO FISCHER SCIENTIFIC in der Service-Abteilung der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Die Probenvorbereitung für die chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (APCI; englisch *atmospheric pressure chemical ionization*) erfolgte in einem Probenglas unter Argon abgefüllt und in absolutiertem Lösungsmittel gelöst. Die detektierten Ionenmassen sind als Verhältnis von Ladung zu Masse ( $m/z$ ) angegeben. Soweit keine anderen Angaben vorliegen stehen die Isotopenmuster in Einklang mit der natürlich vorkommenden Isotopenverteilung.

### Infrarotspektroskopie

Die Aufnahme der FT-IR-Spektren erfolgte an einem *Alpha ATR-FT-IR-Spektrometer* der Firma BRUKER. Die Spektren wurden an Reinsubstanzen gemessen. Die Lage der Absorptionsbanden wird in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben. Folgende Zuordnung wird für die Interpretation getroffen: stark (s), mittel (m), schwach (w), sehr schwach (vw), breit (br).

### Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektren wurden an den Geräten *AV II 300*, *AV III HD 300*, *AV III 500* und *AV III HD 500* der Firma BRUKER bei 300 K durch die Service-Abteilung der Philipps-Universität Marburg aufgenommen. Die chemische Verschiebung  $\delta$  wird in ppm angegeben und bezieht sich auf die in der Tabelle angegebenen externen Standards.

Kern	Frequenz	Standard
$^1\text{H}$	500.2 MHz	$\text{Me}_4\text{Si}$ (1%) in $\text{CDCl}_3$
$^{13}\text{C}$	125.7 MHz	$\text{Me}_4\text{Si}$ (1%) in $\text{CDCl}_3$
$^{29}\text{Si}$	59.6 MHz	$\text{Me}_4\text{Si}$ (1%) in $\text{CDCl}_3$
$^{31}\text{P}$	121.4 MHz	$\text{H}_3\text{PO}_4$ (85%) in $\text{D}_2\text{O}$

Die Auswertung der Spektren erfolgte mit den Programmen *Topspin* und *MestreNova*.<sup>[266,267]</sup>

Für die Beschreibung der Multiplizitäten und Signalformen wurden folgende Abkürzungen getroffen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, sext = Sextett, sept = Septett, m = Multiplett, br = breit.

### Kristallstrukturanalyse

Die Analyse der Kristallstrukturen wurde durch die fachbereichsinterne Serviceabteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Der Großteil der erhaltenen Verbindungen wurde mittels des *fixed chi*-Flächendetektorsystems BRUKER-AXS D8 QUEST (Mo-K $\alpha$ -Quelle, 0.71073 Å Wellenlänge) untersucht. Einige wenige Kristalle wurden auf dem älteren STOE IPDS 2(T) System vermessen (ebenfalls Mo-K $\alpha$ -Quelle). In beiden Fällen wurden die Kristalle unter Luftabschluss in perfluoriertem Öl auf dem Goniometerkopf angebracht.

Die Lösung und Verfeinerung der Kristalldaten erfolgte mit dem OLEX2-Softwarepaket<sup>[268]</sup> unter Verwendung des ShelXS- bzw. ShelXL-Algorithmus.<sup>[269]</sup> Dabei wurden die Wasserstoffatome an organischen Substituenten auf idealisierte Positionen berechnet, während die Heteroatomgebundenen H-Atome anhand ihrer Elektronendichte auf der Differenzfourier-

Karte gefunden und auf diese Positionen verfeinert wurden. Alle nicht-Wasserstoffatome wurden, sofern nicht anders angegeben, anisotrop verfeinert.

### 6.1.3 Verwendete Ausgangsverbindungen

Die verwendeten Ausgangsverbindungen  $\text{AlEt}_3$ ,  $\text{Al}t\text{Bu}_3$ ,  $\text{GaEt}_3$ ,  $\text{Ga}i\text{Pr}_3$ ,  $\text{Ga}t\text{Bu}_3$ ,  $\text{InEt}_3$ ,  $\text{In}i\text{Pr}_3$ ,  $\text{LiH}$ ,  $\text{LiPH}_2$ ,  $\text{GaCl}_3$ ,  $n\text{BuLi}$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{DMAP}$ ,  $\text{DMAP}\cdot\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{AsSi}i\text{Pr}_3$ ,<sup>[258]</sup>  $\text{H}_2\text{PSiMe}_2\text{Thex}$ <sup>[270]</sup> standen zur Verfügung. Die verwendeten Silylphosphane  $\text{H}_2\text{PSi}i\text{Pr}_3$ ,<sup>[242]</sup>  $\text{H}_2\text{PSi}t\text{BuPh}_2$ ,<sup>[242]</sup>  $\text{H}_2\text{PSi}t\text{Bu}_2\text{Ph}$ <sup>[242]</sup> sowie die *N*-Heterocyclischen Carbene  $\text{IPr}$ ,<sup>[271]</sup>  $\text{BI-mY}$ ,<sup>[272]</sup>  $\text{IMes}$ ,<sup>[273,274]</sup>  $\text{IDipp}$ ,<sup>[273,274]</sup>  $\text{SiMes}$ <sup>[273,274]</sup> und die stabilisierten Metallhydride  $[(\text{Me}_3\text{N})\text{AlH}_3]$ ,<sup>[275]</sup>  $[(\text{Me}_3\text{N})\text{GaH}_3]$ <sup>[276]</sup> wurden nach leicht modifizierten Literaturvorschriften dargestellt.

## 6.2 Darstellung stabilisierter Präkursoren

### 6.2.1 Darstellung von [(DMAP)GaH<sub>3</sub>] **14**

2.7 g GaCl<sub>3</sub> (15.3 mmol, 1.0 eq) werden in 50 mL Diethylether auf -78 °C gekühlt und anschließend portionsweise 1.8 g Lithiumhydrid (270 mmol, 16.0 eq) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt, der Feststoff abfiltriert und dem Filtrat bei -30 °C 2.22 g DMAP·HCl (14.0 mmol, 0.92 eq) zugefügt. Die Lösung wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 25 mL Benzol aufgenommen, abfiltriert und das Filtrat anschließend im Vakuum getrocknet. Der entstandene Feststoff wird zweimal mit je 10 mL Pentan gewaschen und getrocknet. Es können 2.11 g (10.9 mmol, 71%) von Verbindung **14** als weißer Feststoff erhalten werden.

#### Spektroskopische Daten

<sup>1</sup>H-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = 2.02 (s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6H), 5.56 (br s, GaH<sub>3</sub>, 3H), 5.66 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, CH<sub>arom.</sub>, 2H), 7.98 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1 Hz, CH<sub>arom.</sub>, 2H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = 38.11 (s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 106.66 (s, C<sub>arom.</sub>), 147.99 (s, C<sub>arom.</sub>), 154.66 (s, NC<sub>quart.</sub>).

IR[cm<sup>-1</sup>]: 444 (w), 481 (w), 516 (s), 544 (s), 647 (m), 676 (m), 727 (m), 812 (w), 881 (w), 943 (vw), 988 (w), 996 (W), 1017 (w), 1065 (w), 1119 (w), 1132 (w), 1224 (w), 1259 (vw), 1295 (vw), 1345 (w), 1365 (w), 1383 (w), 1437 (w), 1459 (w), 1527 (w), 1616 (w), 1810 (br w), 2865 (w), 2883 (vw), 2929 (w), 2951 (w), 3060 (vw).

## 6.3 Darstellung cyclischer Trielphosphanide des Typs I

### 6.3.1 Darstellung von $[i\text{Pr}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]_2$ **1**

653 mg/0.66 mL  $i\text{Pr}_3\text{Ga} \times \frac{1}{4}\text{Et}_2\text{O}$  (3.00 mmol, 1.0 eq) und 816 mg/0.83 mL  $\text{H}_2\text{PSi}t\text{BuPh}_2$  (3.00 mmol, 1.0 eq) werden in 6 mL Toluol über Nacht auf 60 °C erhitzt. Nach wenigen Tagen können bei -30 °C farblose Kristalle der Verbindung **1** in einer Ausbeute von 1.11 g (1.30 mmol, 43.3%) erhalten werden.

#### Spektroskopische Daten

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta/\text{ppm} = 1.12$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, cis-GaCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 12H), 1.16 (s, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 18H), 1.17 (s, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 18H), 1.26 (m, cis-GaCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + trans-GaCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + trans-GaCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 32H), 2.38 (m (AA'), PH, 4H), 7.17 (m, Ph-H, 24H), 7.76 (m, Ph-H, 16H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta/\text{ppm} = 17.58$  (t,  $^2J_{\text{CP}} = 13.1$  Hz, cis-GaCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.79 (t,  $^2J_{\text{CP}} = 9.8$  Hz, trans-GaCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.41 (t,  $^2J_{\text{CP}} = 6.2$  Hz, cis-GaCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22.11 (s, GaCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22.57 (pseudo-t,  $J_{\text{CP}} = 2.5$  Hz, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.26 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 2.4$  Hz, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 130.15 (s, Ph), 134.54 (pseudo-t,  $J_{\text{CP}} = 5.2$  Hz, Ph-ipso-C), 136.36 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 3.1$  Hz, Ph).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta/\text{ppm} = 5.77$  (m), 6.25 (m).

$^{31}\text{P-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta/\text{ppm} = -240.70$  (m (XX')), -235.37 (m (XX')).

**IR**[cm<sup>-1</sup>]: 399 (m), 474 (s), 509 (s), 596 (m), 626 (w), 693 (s), 736 (w), 815 (w), 851 (w), 931 (w), 973 (w), 1002 (w), 1100 (m), 1155 (vw), 1192 (vw), 1231 (vw), 1267 (vw), 1388 (w), 1425 (w), 1459 (w), 1576 (vw), 1714 (w), **2266 (vw, P-H)**, 2846 (m), 2922 (w), 3064 (vw), 3134 (vw).

#### Elementaranalyse:

ber. für  $\text{C}_{44}\text{H}_{68}\text{Ga}_2\text{P}_2\text{Si}_2$ : C 61.84 %, H 8.02 %.

gef. für  $\text{C}_{44}\text{H}_{68}\text{Ga}_2\text{P}_2\text{Si}_2$ : C 61.33 %, H 8.53 %.

### 6.3.2 Darstellung von $[\text{Et}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]_2$ **2**

471 mg/0.44 mL  $\text{Et}_3\text{Ga}$  (3.00 mmol, 1.0 eq) und 816 mg/0.83 mL  $\text{H}_2\text{PSi}t\text{BuPh}_2$  (3.00 mmol, 1.0 eq) werden in 6 mL Heptan über Nacht auf 50 °C erhitzt. Nach wenigen Tagen können bei -30 °C farblose Kristalle der Verbindung **1** in einer Ausbeute von 1.11 g (1.30 mmol, 43.3%) erhalten werden.

#### Spektroskopische Daten

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$ /ppm = 0.45 (m,  $\text{GaCH}_2\text{CH}_3$ , 16H), 0.68 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, cis- $\text{GaCH}_2$ , 6H), 0.86 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, trans- $\text{GaCH}_2$ , 12H), 1.05 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, cis- $\text{GaCH}_2$ , 6H), 1.13 (s,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ , 36H), 2.02 (m (AA'), **PH**, 4H), 7.36 (m, Ph-**H**, 24H), 7.62 (m, Ph-**H**, 16H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$ /ppm = 6.03 (t,  $^2J_{\text{CP}} = 13.8$  Hz, cis- $\text{GaCH}_2$ ), 8.15 (t,  $^2J_{\text{CP}} = 10.2$  Hz, trans- $\text{GaCH}_2$ ), 8.85 (t,  $^2J_{\text{CP}} = 6.8$  Hz, cis- $\text{GaCH}_2$ ), 10.99 (m,  $\text{GaCH}_2\text{CH}_3$ ), 22.35 (m,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 28.08 (s,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 127.82 (s, Ph), 129.70 (s, Ph), 134.46 (pseudo-t,  $J_{\text{CP}} = 5.1$  Hz, Ph-*ipso*-C), 136.18 (s, Ph).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta$ /ppm = 4.86 (m), 6.25 (m).

$^{31}\text{P-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta$ /ppm = -219.58 (m (XX')), -227.33 (m (XX')).

**IR** $[\text{cm}^{-1}]$ : 407 (w), 481 (s), 506 (s), 543 (w), 599 (m), 620 (w), 653 (w), 695 (s), 736 (m), 815 (m), 934 (w), 958 (w), 1028 (m), 1100 (m), 1157 (w), 1190 (w), 1231 (w), 1260 (w), 1301 (w), 1361 (w), 1373 (w), 1390 (w), 1426 (m), 1460 (w), 1468 (w), 1485 (w), 1587 (vw), **2311** (w, **P-H**), 2805 (vw), 2857 (m), 2892 (m), 2928 (m), 3049 (vw), 3070 (vw).



### 6.3.3 Darstellung von $[t\text{Bu}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]_2$ **3**

1.92 g  $t\text{Bu}_3\text{Ga}$  (7.99 mmol, 1.0 eq) und 2.17 g  $\text{H}_2\text{PSi}t\text{BuPh}_2$  (7.99 mmol, 1.0 eq) werden in 5 mL Heptan für 2.5 h auf 50 °C erhitzt. Der entstandene weiße Feststoff wird von der Lösung abgetrennt, mit wenig Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es werden 2.50 g (2.75 mmol, 68.7%) von **3** erhalten. Einkristalle können durch Umkristallisation aus Benzol bei 6 °C erhalten werden.

#### Spektroskopische Daten

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta/\text{ppm} = 1.05$  (s,  $\text{GaCCH}_3$  trans, 9H), 1.14 (s,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ , 18H), 1.16 (s,  $\text{GaCCH}_3$  cis + trans, 36H + 18H), 1.27 (s,  $\text{GaCCH}_3$  trans, 9H), 2.39 (m, AA', PH trans, 2H), 2.71 (m, AA', PH cis, 2H), 7.10-7.19 (m, Si-Phenyl- $H_{\text{ortho+para}}$ , 12H), 7.80 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz, Si-Phenyl- $H_{\text{meta}}$ , 8H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta/\text{ppm} = 21.56$  (s,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 27.64 (br s,  $\text{GaC}(\text{CH}_3)_3$ ), 28.74 (s,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.23 (s,  $\text{GaC}(\text{CH}_3)_3$ ), 130.27 (s, Ph), 134.48 (s, Ph- $C_{\text{ipso}}$ ), 137.02 (s, Ph- $C_{\text{ortho}}$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta/\text{ppm} = 8.19 + 8.81$  (s, trans/cis).

$^{31}\text{P-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta/\text{ppm} = -244.09$  (m (XX'), cis), -241.63 (m (XX'), trans).

**IR** $[\text{cm}^{-1}]$ : 406 (w), 451 (m), 468 (m), 486 (s), 504 (s), 597 (m), 621 (vw), 697 (s), 734 (m), 806 (m), 817 (m), 936 (w), 1006 (m), 1030 (vw), 1102 (m), 1162 (w), 1189 (w), 1265 (vw), 1303 (vw), 1360 (w), 1427 (m), 1462 (m), 1486 (w), 1588 (w), **2333 (w, P-H)**, 2704 (vw), 2760 (vw), 2830 (m), 2860 (m), 2930 (m), 2954 (m), 3050 (vw), 3073 (w).

**Elementaranalyse:** ber. für  $\text{C}_{48}\text{H}_{76}\text{Ga}_2\text{P}_2\text{Si}_2$ : C 63.31 %, H 8.41 %.

gef. für  $\text{C}_{48}\text{H}_{76}\text{Ga}_2\text{P}_2\text{Si}_2$ : C 63.24 %, H 8.62 %.

### 6.3.4 Darstellung von $[(t\text{Bu})_2\text{AlP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]_2$ **4**

250 mg  $t\text{Bu}_3\text{Al}$  (1.26 mmol, 1.0 eq) und 343 mg  $\text{H}_2\text{PSi}t\text{BuPh}_2$  (1.26 mmol, 1.0 eq) werden in 5 mL Toluol bei Raumtemperatur über Nacht auf 60 °C erhitzt. Von der Reaktionslösung wird im Vakuum das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit wenig Heptan gewaschen, filtriert und getrocknet. Es werden 308 mg (0.37 mmol, 59.3%) von **4** erhalten. Einkristalle können durch Umkristallisation aus Benzol bei 6 °C erhalten werden.

#### Spektroskopische Daten

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta/\text{ppm}$  = 1.00 (s,  $\text{AlCCH}_3$  trans, 9H), 1.12 (s,  $\text{AlCCH}_3$  cis + trans, 36H + 18H), 1.16 (s,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ , 18H), 1.24 (s,  $\text{AlCCH}_3$  trans, 9H), 2.15 (m, AA', PH trans, 2H), 2.44 (m, AA', PH cis, 2H), 7.17 (m, Si-Phenyl- $H_{\text{ortho+para}}$ , 12H), 7.80 (m, Si-Phenyl- $H_{\text{meta}}$ , 8H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta/\text{ppm}$  = 21.56 (s,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 27.64 (br s,  $\text{GaC}(\text{CH}_3)_3$ ), 28.74 (s,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.23 (s,  $\text{GaC}(\text{CH}_3)_3$ ), 130.27 (s, Ph), 134.48 (s, Ph- $C_{\text{ipso}}$ ), 137.02 (s, Ph- $C_{\text{ortho}}$ ).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta/\text{ppm}$  = 8.57 + 9.02 (m, trans/cis).

$^{31}\text{P-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta/\text{ppm}$  = -253.16 (m (XX'), cis), -255.69 (m (XX'), trans).

$\text{IR}[\text{cm}^{-1}]$ : 416 (m), 451 (m), 468 (m), 486 (s), 503 (s), 532 (w), 575 (w), 598 (m), 621 (w), 696 (s), 734 (m), 804 (m), 817 (w), 934 (w), 999 (m), 1107 (m), 1191 (w), 1263 (vw), 1303 (w), 1361 (vw), 1390 (w), 1426 (m), 1461 (m), 1486 (w), 1588 (w), **2327 (w, P-H)**, 2700 (vw), 2825 (m), 2860 (w), 2926 (w), 2947 (w), 3073 (vw).

## 6.4 Darstellung cyclischer Trielphospanide des Typs II

### 6.4.1 Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{N})\text{HAlPSitBuPh}_2]_2$ **5**

Zu einer Lösung von 437 mg  $[(\text{Me}_3\text{N})\text{AlH}_3]$  (4.90 mmol, 1.0 eq) in 5 mL THF werden 1.34 g/1.36 mL  $\text{H}_2\text{PSitBuPh}_2$  (4.90 mmol, 1.0 eq) gegeben und die Reaktionslösung über Nacht auf 40 °C erwärmt. Der erhaltene weiße Niederschlag wird isoliert, mit wenig Pentan gewaschen und getrocknet. Es können 1.60 g (2.24 mmol, 91.3%) von **5** erhalten werden. Einkristalle zur Strukturbestimmung können aus Benzol bei 6 °C erhalten werden.

#### Spektroskopische Daten

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta/\text{ppm}$  = 1.34 (s,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ , 18H), 1.94 (s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ , 18H), 4.62 (br s, AlH, 2H) 7.25 (m, Ph-H, 12H), 8.08 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz, Ph-H, 8H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta/\text{ppm}$  = 21.05 (pseudo-t,  $J = 3.6$  Hz,  $\text{SiCCH}_3$ ), 28.93 (s,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 47.29 (t,  $^3J_{\text{CP}} = 4.1$  Hz,  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ), 126.96 (s, Ph), 127.99 (s, Ph), 136.63 (s, Ph), 140.31 (pseudo-t,  $J = 5.2$  Hz, Ph).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta/\text{ppm}$  = 5.14 (d,  $^1J_{\text{PSi}} = 25.1$  Hz).

$^{31}\text{P-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta/\text{ppm}$  = -296.82 (s).

**IR** $[\text{cm}^{-1}]$ : 421 (w), 438 (m), 464 (m), 483 (s), 518 (s), 546 (s), 592 (s), 612 (m), 644 (s), 683 (s), 694 (s), 707 (s), 735 (m), 812 (m), 934 (vw), 988 (vw), 1005 (m), 1028 (vw), 1095 (m), 1184 (w), 1239 (w), 1261 (vw), 1310 (w), 1385 (m), 1399 (m), 1424 (m), 1441 (m), 1469 (m), **1825 (m)**, Al-H, 2852 (w), 2885 (w), 2925 (w), 2960 (w), 2991 (w), 3046 (w), 3062 (w).

### 6.4.2 Darstellung von [(IPr)HAlPSi*t*BuPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub> **6**

Zu einer Lösung von 150 mg **5** (0.21 mmol, 1.0 eq) in 7 mL THF werden bei 0 °C 64 mg IPr (0.42 mmol, 2.0 eq) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Nach zwei Tagen bei -30 °C können farblose Kristalle von **6** in einer Ausbeute von 84 mg (0.09 mmol, 44.4%) erhalten werden.

#### Spektroskopische Daten

<sup>1</sup>H-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ ppm = 1.08 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 24H), 1.39 (s, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 18H), 4.52 (br s, AlH, 2H), 6.04 (m, NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 4H), 6.43 (s, Imidazol-CH, 4H), 7.21 (m, Ph-H, 12H), 8.20 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, Ph-H, 8H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ/ ppm = 21.43 (s, SiCCH<sub>3</sub>), 23.52 (s, NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.53 (s, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 50.56 (t, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 6.0 Hz, NCH), 116.64 (s, Imidazol-CH), 126.92 (s, Ph), 127.05 (s, Ph), 137.37 (s, Ph), 141.94 (pseudo-t, J = 3.2 Hz, Ph-C<sub>quart.</sub>).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ ppm = 8.00 (pseudo-t, J<sub>PSi</sub> = 17.2 Hz).

<sup>31</sup>P-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ ppm = -313.69 (s).

MS(APCI+): m/z = 901.3 [M+H]<sup>+</sup>.

IR[cm<sup>-1</sup>]: 411 (w), 431 (w), 447 (w), 471 (m), 488 (s), 529 (s), 543 (m), 589 (s), 624 (s), 663 (s), 683 (s), 696 (m), 736 (w), 749 (s), 759 (s), 813 (vw), 882 (vw), 934 (vw), 1008 (w), 1093 (m), 1118 (w), 1134 (w), 1206 (w), 1260 (m), 1352 (m), 1369 (m), 1398 (m), 1425 (w), 1462 (w), 1564 (w), **1768 (m, Al-H)**, 2847 (w), 2883 (w), 2929 (w), 2950 (w), 2974 (w), 3066 (vw).

### 6.4.3 Darstellung von [(BImY)HALPSitBuPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub> 7

Zu einer Lösung von 200 mg **5** (0.28 mmol, 1.0 eq) in 7 mL THF werden bei 0 °C 114 mg BImY (0.56 mmol, 2.0 eq) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Pentan gewaschen, getrocknet und **7** in einer Ausbeute von 190 mg (0.19 mmol, 67.8%) erhalten. Kristalle zur Strukturbestimmung können aus Diethylether bei -30 °C erhalten werden.

#### Spektroskopische Daten

<sup>1</sup>H-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ / ppm = 1.42 (s, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 18H), 1.45 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24H), 1.45 (m, NCH, 4H), 1.94 (s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 18H), 5.22 (br s, AlH, 2H), 6.97 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 3.1 Hz, Im-CH<sub>arom.</sub>, 4H), 7.19 (m, Ph-H, 12H), 7.33 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.3 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 3.2 Hz, Im-CH<sub>arom.</sub>, 4H), 8.22 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.9 Hz Ph-H, 8H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 21.20 (s, NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 21.41 (s, SiCCH<sub>3</sub>), 29.52 (s, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 51.91 (t, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 6.6 Hz, NCH), 114.72 (s, Im-C<sub>arom.</sub>), 123.48 (s, Im-C<sub>arom.</sub>), 126.94 (s, Ph), 127.82 (s, Ph), 132.87 (s, Im-C<sub>quart.</sub>), 137.31 (s, Ph), 141.58 (pseudo-t, J = 5.2 Hz, Ph-C<sub>quart.</sub>).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ / ppm = 7.68 (pseudo-t, J<sub>PSi</sub> = 17.5 Hz).

<sup>31</sup>P-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ / ppm = -310.10 (s).

MS(APCI+): m/z = 943.5 [M]<sup>+</sup> -tBu.

IR[cm<sup>-1</sup>]: 422 (w), 450 (w), 484 (m), 523 (s), 543 (m), 582 (w), 621 (w), 634 (w), 675 (s), 695 (m), 737 (w), 799 (w), 815 (w), 886 (w), 1007 (w), 1023 (w), 1068 (w), 1093 (m), 1145 (w), 1168 (w), 1183 (w), 1259 (m), 1304 (m), 1332 (m), 1370 (m), 1400 (w), 1425 (m), 1473 (m), 1473 (m), **1782 (m, Al-H)**, 2846 (w), 2881 (w), 2928 (w), 2961 (w), 3042 (vw), 3064 (vw).

#### 6.4.4 Darstellung von [(IMes)HALPSi<sup>t</sup>BuPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub> **8**

Zu einer Lösung von 115 mg **5** (0.16 mmol, 1.0 eq) in 2 mL THF werden bei 0 °C 98 mg IMes (0.32 mmol, 2.0 eq) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Pentan gewaschen, getrocknet und **8** in einer Ausbeute von 123 mg (0.10 mmol, 62.5%) erhalten. Kristalle zur Strukturbestimmung können aus Benzol bei 6 °C erhalten werden.

##### Spektroskopische Daten

##### Spektroskopische Daten

<sup>1</sup>H-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = 1.28 (s, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 18H), 2.08 (s, Mes-para-CH<sub>3</sub>, 12H), 2.16 (s, Mes-ortho-CH<sub>3</sub>, 24H), 4.25 (br s, AlH, 2H) 6.65 (s, Im-CH<sub>arom.</sub>, 4H), 6.76 (s, Mes-meta-CH<sub>arom.</sub>, 8H), 7.23 (m, Ph-H, 12H), 7.95 (m, Ph-H, 8H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = 14.3 (s, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 23.1 (s, Mes-ortho/para-CH<sub>3</sub>), 29.4 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 2.1 Hz, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 123.2 (s, Imidazol-CH), 126.8 (s, Mes-ortho/para-CCH<sub>3</sub>), 129.2 (s, Ph), 129.5 (s, Ph), 135.8 (s, Mes-meta-CH), 137.4 (s, Ph), 142.0 (s, Mes-ipso-C).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = 9.19 (pseudo-t, J<sub>PSi</sub> = 19.7 Hz).

<sup>31</sup>P-NMR(THF): δ/ppm = -316.86 (s).

MS(APCI+): m/z = 902.9 [M+H]<sup>+</sup> -IMes.

### 6.4.5 Darstellung von [(IMes)HAlAsSiPr<sub>3</sub>]<sub>2</sub> **12**

Zu einer Lösung von 183 mg [(Me<sub>3</sub>N)HAlAsSiPr<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (0.29 mmol, 1.0 eq) in 2 mL Toluol werden 175 mg IMes (0.58 mmol, 2.0 eq) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 24 h gerührt und anschließend im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in 3 mL Diethylether aufgenommen, abfiltriert und mit wenig Pentan gewaschen. Es können 197 mg (0.17 mmol, 17.4%) von **12** als farbloser Feststoff erhalten werden. Einkristalle können bei 6 °C aus Benzol nach wenigen Tagen erhalten werden.

#### Spektroskopische Daten

<sup>1</sup>H-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = 1.04 (m, SiCH, 6H), 1.28 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 36H), 2.20 (s, Mes-ortho-CH<sub>3</sub>, 12H), 2.23 (s, Mes-para-CH<sub>3</sub>, 6H), 4.57 (br s, AlH, 2H), 5.93 (s, Imidazol-CH, 4H), 6.82 (s, Mes-meta-CH, 8H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = 16.98 (s, SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 19.38 (s, SiCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 21.22 (s, Mes-ortho/para-CH<sub>3</sub>), 123.13 (s, Imidazol-CH), 129.51 (s, Mes-ortho/para-CCH<sub>3</sub>), 135.60 (s, Mes-meta-CH), 138.67 (s, Mes-ipso-C), 182.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 27.1 Hz, NCN).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = 22.81 (s).

<sup>31</sup>P-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = -241.30 (t, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 8.2 Hz).

### 6.4.6 Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{N})\text{HGaPSi}^t\text{BuPh}_2]_2$ **9**

Zu einer Lösung von 1.29 g  $[(\text{Me}_3\text{N})\text{GaH}_3]$  (9.80 mmol, 1.0 eq) in 10 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  und 15 mL Toluol werden bei  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  2.67 g/2.7 mL  $\text{H}_2\text{PSi}^t\text{BuPh}_2$  (9.80 mmol, 1.0 eq) gegeben und die Reaktionslösung über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wird die Lösung für 2 Stunden auf  $60\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt und die unlöslichen Bestandteile abfiltriert. Bei  $6\text{ }^\circ\text{C}$  können nach wenigen Tagen farblose Kristalle der Verbindung **9** in einer Ausbeute von 1.44 g (1.80 mmol, 36.7%) erhalten werden.

#### Spektroskopische Daten

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta/\text{ppm} = 1.32$  (s,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ , 9H),  $1.88$  (s,  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ , 18H),  $5.53$  (s,  $\text{GaH}$ , 2H)  $7.10\text{--}7.21$  (m, Ph-**H**, 12H),  $7.96$  (m, Ph-**H**, 8H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta/\text{ppm} = 21.51$  (t,  $^2J_{\text{CP}} = 4.0\text{ Hz}$ ,  $\text{SiCCH}_3$ ),  $29.34$  (s,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ),  $47.29$  (t,  $^3J_{\text{CP}} = 4.0\text{ Hz}$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ),  $127.33$  (s, Ph),  $137.11$  (s, Ph),  $140.48$  (t,  $^2J_{\text{CP}} = 4.0\text{ Hz}$ , Ph).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta/\text{ppm} = 7.69$  (pseudo-t,  $J_{\text{SiP}} = 21.6\text{ Hz}$ ).

$^{31}\text{P-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta/\text{ppm} = -241.30$  (t,  $^2J_{\text{HP}} = 8.2\text{ Hz}$ ).

$\text{IR}[\text{cm}^{-1}]$ :  $412$  (w),  $457$  (s),  $483$  (s),  $524$  (s),  $546$  (w),  $571$  (m),  $596$  (m),  $621$  (m),  $683$  (s),  $694$  (s),  $736$  (m),  $813$  (s),  $934$  (vw),  $997$  (m),  $1028$  (vw),  $1096$  (m),  $1185$  (w),  $1247$  (w),  $1310$  (vw),  $1357$  (vw),  $1385$  (w),  $1400$  (w),  $1425$  (w),  $1469$  (m),  $1565$  (vw),  $1584$  (vw),  $1865$  (m),  $2849$  (m),  $2885$  (w),  $2924$  (w),  $2960$  (w),  $2992$  (w),  $3012$  (vw),  $3064$  (w).



### 6.4.7 Darstellung von [(IPr)HGaPSitBuPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub> **10**

207 mg von **9** (0.26 mmol, 1.0 eq) und 79 mg IPr (0.52 mmol, 2.0 eq) werden in 5 mL Toluol über Nacht auf 60 °C erwärmt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Pentan suspendiert, filtriert und mit wenig Pentan gewaschen. Der Feststoff wird getrocknet und **10** kann in einer Ausbeute von 158 mg (0.16 mmol, 61.7%) als weißer Feststoff erhalten werden. Aus Toluol können nach einigen Tagen bei 6 °C farblose Kristalle erhalten werden.

#### Spektroskopische Daten

<sup>1</sup>H-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ / ppm = 1.07 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 24H), 1.33 (s, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 18H), 5.27 (br s, GaH, 2H), 5.97 (m, NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 4H), 6.26 (s, Imidazol-CH, 4H), 7.19 (m, Ph-H, 12H), 8.09 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz, Ph-H, 8H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ / ppm = 23.56 (s, SiCCH<sub>3</sub>), 29.69 (s, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 50.51 (t, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 6.0 Hz, NCH), 116.46 (s, Imidazol-CH), 126.91 (s, Ph), 127.26 (s, Ph), 137.37 (s, Ph), 141.69 (s, Ph-C<sub>quart.</sub>).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ / ppm = 6.56 (m).

<sup>31</sup>P-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ / ppm = -276.69 (s).

IR[cm<sup>-1</sup>]: 417 (w), 447 (w), 469 (w), 487 (vs), 521 (vs), 539 (w), 556 (w), 580 (m), 605 (m), 624 (w), 655 (m), 675 (m), 700 (m), 735 (m), 748 (m), 813 (w), 881 (w), 934 (w), 1008 (w), 1027 (w), 1094 (w), 1115 (m), 1134 (w), 1206 (m), 1259 (w), 1353 (w), 1369 (w), 1399 (w), 1424 (m), 1462 (w), 1564 (w), **1805 (m, Ga-H)**, 2846 (w), 2882 (w), 2929 (w), 2950 (w), 2974 (w), 3066 (vw), 3127 (vw).

#### 6.4.8 Darstellung von $[(\text{BImY})\text{HGaPSitBuPh}_2]_2$ **11**

240 mg von **9** (0.30 mmol, 1.0 eq) und 121 mg BImY (0.60 mmol, 2.0 eq) werden in 5 mL Toluol über Nacht bei 60 °C gerührt. Daraufhin wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Pentan suspendiert, filtriert, mit wenig Pentan gewaschen und getrocknet. Es können 112 mg (0.10 mmol, 34.3%) von **11** als hellgelber Feststoff erhalten werden. Einkristalle können innerhalb weniger Tage bei 6 °C aus Toluol erhalten werden.

##### Spektroskopische Daten

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta/\text{ppm} = 1.38$  (s,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ , 18H), 1.47 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz,  $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ , 24H), 5.51 (br s, GaH, 2H), 6.66 (m,  $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ , 4H), 6.97 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 3.1$  Hz, *BImY-H<sub>arom.</sub>*, 4H), 7.17 (m, Ph-H, 12H), 7.33 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 3.1$  Hz, *BImY-H<sub>arom.</sub>*, 4H), 8.14 (m, Ph-H, 8H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta/\text{ppm} = 14.26$  (s, ...), 21.27 (s,  $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 22.71 (s,  $\text{SiCCH}_3$ ), 29.64 (s,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 51.94 (t,  $^4J_{\text{CP}} = 6.4$  Hz, NCH), 114.44 (s, *BImY-CH<sub>arom.</sub>*), 123.29 (s, *BImY-CH<sub>arom.</sub>*), 126.93 (s, Ph), 132.90 (s, Ph), 137.29 (s, Ph), 141.27 (s, Ph-*C<sub>quart.</sub>*).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta/\text{ppm} = 6.53$  (m).

$^{31}\text{P-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta/\text{ppm} = 272.39$  (s).

$\text{IR}[\text{cm}^{-1}]$ : 414 (w), 446 (w), 481 (vs), 525 (vs), 545 (m), 566 (m), 595 (m), 622 (w), 633 (w), 670 (m), 683 (s), 696 (vs), 738 (s), 796 (s), 815 (m), 882 (w), 935 (w), 1008 (m), 1067 (m), 1093 (s), 1144 (w), 1167 (w), 1181 (w), 1258 (m), 1301 (w), 1332 (w), 1356 (m), 1372 (m), 1397 (m), 1423 (m), 1471 (m), 1564 (vw), **1825 (m, Ga-H)**, 2843 (w), 2878 (w), 2922 (w), 2961 (w), 3040 (vw), 3066 (vw).

## 6.5 Darstellung der monomeren Verbindungen

### 6.5.1 Darstellung von [(IMes)Et<sub>2</sub>AlP(H)Si*t*BuPh<sub>2</sub>] **15**

1.1 mL Et<sub>3</sub>Al (1.10 mmol, 1.0 eq, 1M in Heptan) und 326 mg/0.33 mL H<sub>2</sub>PSi*t*BuPh<sub>2</sub> (1.10 mmol, 1.0 eq) werden in 5 mL Heptan über Nacht auf 50 °C erhitzt. Zu der Reaktionslösung werden bei Raumtemperatur 334 mg IMes (1.10 mmol, 1.0 eq) gegeben und für 1 Stunde auf 40 °C erhitzt. Der entstandene Feststoff wird abgetrennt, mit wenig Pentan gewaschen und getrocknet. Bei 6 °C können aus Toluol nach wenigen Tagen farblose Kristalle der Verbindung **15** in einer Ausbeute von 230 mg (0.35 mmol, 31.6%) erhalten werden.

#### Spektroskopische Daten

<sup>1</sup>H-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = -0.56 (m, AlCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 4H), -0.09 (d, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 182.2 Hz, PH, 1H), 0.73 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, AlCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 6H), 1.26 (s, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 9H), 2.05 (s, Mes-ortho-CH<sub>3</sub>, 12H), 2.09 (s, Mes-para-CH<sub>3</sub>, 6H), 5.89 (s, Imidazol-CH, 2H), 6.72 (s, Mes-meta-CH, 4H), 7.13-7.19 (m, Ph-ortho/para-CH, 6H), 7.87 (m, Ph-meta-CH, 4H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = 10.63 (s, AlCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 18.37 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 5.9 Hz, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 20.56 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 9.9 Hz, AlCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.10 (s, Mes-ortho/para-CH<sub>3</sub>), 28.82 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 2.1 Hz, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 123.34 (s, Imidazol-CH), 127.27 (s, Mes-ortho/para-CCH<sub>3</sub>), 129.60 (s, Ph), 135.59 (s, Mes-meta-CH), 136.92 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 2.8 Hz, Ph), 139.76 (s, Mes-ipso-C), 175.65 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 25.8 Hz, NCN).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = 9.50 (d, <sup>1</sup>J<sub>SiP</sub> = 41.5 Hz).

<sup>31</sup>P-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = -292.22 (d, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 182.2 Hz).

IR[cm<sup>-1</sup>]: 403 (w), 443 (w), 483 (m), 525 (s), 585 (s), 616 (s), 644 (w), 694 (s), 740 (m), 818 (w), 852 (m), 928 (w), 1006 (w), 1033 (w), 1063 (m), 1101 (w), 1184 (w), 1229 (w), 1386 (w), 1429 (m), 1482 (m), 1542 (w), 1604 (w), 1678 (vw), **2276 (w, P-H)**, 2851 (m), 2886 (m), 2924 (m), 3038 (w), 3131 (vw), 3161 (vw).

#### Elementaranalyse:

ber. für C<sub>41</sub>H<sub>54</sub>AlN<sub>2</sub>PSi : C 74.51 %, H 8.24 %, N 4.24 %.

gef. für C<sub>41</sub>H<sub>54</sub>AlN<sub>2</sub>PSi : C 73.16 %, H 8.47 %, N 4.15 %.

### 6.5.2 Darstellung von [(IMes)Et<sub>2</sub>AlP(H)SiMe<sub>2</sub>Thex] **16**

1.1 mL Et<sub>3</sub>Al (1.10 mmol, 1.0 eq, 1M in Heptan) und 194 mg H<sub>2</sub>PSiMe<sub>2</sub>Thex (1.10 mmol, 1.0 eq) werden in 6 mL Heptan über Nacht auf 50 °C erhitzt. Zu der Reaktionslösung werden bei Raumtemperatur 334 mg IMes (1.10 mmol, 1.0 eq) gegeben und für 1 Stunde auf 40 °C erhitzt. Der entstandene Feststoff wird abgetrennt, mit wenig Pentan gewaschen und getrocknet. Bei 6 °C können aus Toluol nach wenigen Tagen farblose Kristalle der Verbindung **16** in einer Ausbeute von 230 mg (0.51 mmol, 46.4%) erhalten werden.

#### Spektroskopische Daten

<sup>1</sup>H-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = -0.33 (d, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 178.5 Hz, **PH**, 1H), -0.25 (m, AlCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 4H), 0.37 (d, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 3.0 Hz, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6H), 1.06 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6H), 1.09 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6H), 1.26 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, AlCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 6H), 2.10 (s, Mes-ortho-CH<sub>3</sub>, 12H), 2.11 (s, Mes-para-CH<sub>3</sub>, 6H), 5.89 (s, Imidazol-CH, 2H), 6.75 (s, Mes-meta-CH 4H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = 2.62 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 6.6 Hz, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 11.15 (s, AlCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 18.40 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 6.8 Hz, SiC<sub>quart.</sub>), 19.31 (s, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 21.10 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 5.6 Hz, AlCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.10 (s, Mes-ortho/para-CH<sub>3</sub>), 34.90 (s, SiCC), 123.17 (s, Imidazol-CH), 129.55 (s, Ph), 135.25 (s, Mes-meta-CH), 135.56 (s, Ph), 139.75 (s, Mes-ipso-C).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = 14.64 (d, <sup>1</sup>J<sub>SiP</sub> = 36.6 Hz).

<sup>31</sup>P-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = -242.23 (d, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 178.5 Hz).

IR[cm<sup>-1</sup>]: 426 (vw), 458 (w), 497 (vw), 536 (w), 576 (s), 617 (vs), 645 (s), 700 (w), 744 (m), 773 (m), 806 (s), 850 (s), 928 (w), 945 (w), 977 (w), 1033 (w), 1083 (w), 1107 (w), 1164 (w), 1229 (w), 1248 (w), 1275 (m), 1318 (m), 1378 (w), 1399 (m), 1461 (m), 1485 (m), 1608 (w), **2265 (w, P-H)**, 2790 (vw), 2849 (s), 2886 (m), 2922 (m), 3026 (vw).

### 6.5.3 Darstellung von [(IPr)Et<sub>2</sub>GaP(H)Si*t*BuPh<sub>2</sub>] **17**

798 mg **2** (1.0 mmol, 1 eq) und 304 mg IPr (2.0 mmol, 2 eq) werden über Nacht in 4 mL Heptan auf 50 °C erhitzt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und **17** als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 485 mg (0.88 mmol, 44%) erhalten. Einkristalle können durch Umkristallisation in Heptan bei -30 °C erhalten werden.

#### Spektroskopische Daten

<sup>1</sup>H-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = 0.47 (m, GaCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 4H), 0.55 (d, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 179.9 Hz, PH, 1H), 0.94 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 12H), 1.18 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, GaCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 6H), 1.30 (s, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 9H), 2.09 (s, Mes-ortho-CH<sub>3</sub>, 12H), 4.93 (heptd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.1 Hz, NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2H), 6.20 (s, Imidazol-CH, 2H), 7.18-7.24 (m, Ph-ortho/para-CH, 6H), 7.96 (m, Ph-meta-CH, 4H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = 6.14 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 8.4 Hz, GaCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 12.15 (s, GaCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 20.52 (s, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.72 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 1.7 Hz, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 50.60 (d, <sup>4</sup>J<sub>CP</sub> = 5.4 Hz, NCH), 123.19 (s, Imidazol-CH), 136.79 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 2.8 Hz, Ph), 139.76 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 5.8 Hz, Ph-*ipso*-C), 173.63 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 25.3 Hz, NCN).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = 9.22 (d, <sup>1</sup>J<sub>SiP</sub> = 45.3 Hz).

<sup>31</sup>P-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = -286.21 (d, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 180.0 Hz).

IR[cm<sup>-1</sup>]: 419 (m), 437 (m), 478 (s), 489 (s), 503 (s), 523 (s), 565 (w), 591 (s), 623 (m), 682 (m), 699 (m), 708 (m), 726 (m), 746 (s), 813 (m), 881 (w), 935 (w), 953 (m), 997 (w), 1028 (m), 1063 (w), 1094 (w), 1116 (w), 1132 (w), 1154 (w), 1209 (s), 1258 (w), 1325 (w), 1355 (m), 1370 (m), 1381 (m), 1393 (s), 1424 (m), 1469 (m), 1571 (w), 1587 (w), 1688 (w), **2269 (m, P-H)**, 2805 (w), 2859 (m), 2891 (w), 2928 (m), 3069 (w), 3110 (w), 3136 (w), 3167 (w).

#### 6.5.4 Darstellung von [(IMes)Et<sub>2</sub>GaP(H)Si<sup>t</sup>BuPh<sub>2</sub>] **18**

Zu einer Lösung von 574 mg Et<sub>3</sub>Ga x  $\frac{3}{4}$ Et<sub>2</sub>O (2.70 mmol, 1.0 eq) in 6 mL Toluol werden bei Raumtemperatur 735 mg/0.74 mL H<sub>2</sub>PSi<sup>t</sup>BuPh<sub>2</sub> (2.70 mmol, 1.0 eq) gegeben und das Reaktionsgemisch für 18 Stunden auf 60 °C erhitzt. Anschließend werden 827 mg IMes (2.70 mmol, 1.0 eq) zugegeben und die Suspension über Nacht gerührt. Der erhaltene Feststoff wird abgetrennt, mit wenig Pentan gewaschen und getrocknet. Man erhält Verbindung **18** als weißen Feststoff in einer Ausbeute von 783 mg (1.11 mmol, 42.7%). Einkristalle können durch Umkristallisation in Benzol bei 6 °C erhalten werden.

##### Spektroskopische Daten

<sup>1</sup>H-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = -0.20 (m, GaCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 4H), 0.14 (d, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 180.7 Hz, PH, 1H), 0.76 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, GaCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 6H), 1.31 (s, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 9H), 2.09 (s, Mes-ortho-CH<sub>3</sub>, 12H), 2.13 (s, Mes-para-CH<sub>3</sub>, 6H), 5.93 (s, Imidazol-CH, 2H), 6.76 (s, Mes-meta-CH, 4H), 7.14-7.23 (m, Ph-ortho/para-CH, 6H), 7.89 (m, Ph-meta-CH, 4H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = 4.84 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 6.5 Hz, GaCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 11.93 (s, GaCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 18.40 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 6.3 Hz, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 21.10 (s, Mes-ortho/para-CH<sub>3</sub>), 28.90 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 2.2 Hz, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 123.19 (s, Imidazol-CH), 127.28 (s, Mes-ortho/para-CCH<sub>3</sub>), 129.56 (s, Ph), 135.62 (s, Mes-meta-CH), 136.93 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 2.9 Hz, Ph), 139.61 (s, Mes-ipso-C), 179.30 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 33.1 Hz, NCN).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = 9.46 (d, <sup>1</sup>J<sub>SiP</sub> = 45.7 Hz).

<sup>31</sup>P-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = -283.88 (d, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 180.7 Hz).

IR[cm<sup>-1</sup>]: 402(w), 455 (m), 485 (s), 527 (vs), 592 (m), 621 (w), 647 (w), 694 (s), 739 (m), 815 (w), 850 (m), 929 (w), 1007 (w), 1099 (m), 1186 (vw), 1229 (vw), 1268 (w), 1381 (w), 1461 (w), 1479 (w), 1580 (vw), **2272 (w, P-H)**, 2848 (m), 2886 (w), 2920 (w), 3134 (vw).

##### Elementaranalyse:

ber. für C<sub>41</sub>H<sub>54</sub>GaN<sub>2</sub>PSi : C 69.98 %, H 7.74 %, N 3.98 %.

gef. für C<sub>41</sub>H<sub>54</sub>GaN<sub>2</sub>PSi : C 69.32 %, H 7.82 %, N 4.00 %.

### 6.5.5 Darstellung von [(SImes)Et<sub>2</sub>GaP(H)SitBuPh<sub>2</sub>] **19**

250 mg SImes (0.82 mmol, 2 eq) und 326 mg **2** (0.41 mmol, 1 eq) werden über Nacht in 3 mL Toluol gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Pentan suspendiert und filtriert. Der abgetrennte Feststoff wird getrocknet und **19** kann als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 298 mg (0.42 mmol, 51%) erhalten werden. Einkristalle können durch Umkristallisation in Diethylether bei -30 °C erhalten werden.

#### Spektroskopische Daten

<sup>1</sup>H-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = -0.26 (m, GaCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 4H), 0.14 (d, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 181.5 Hz, PH, 1H), 0.76 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, GaCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 6H), 1.31 (s, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 9H), 2.09 (s, Mes-ortho-CH<sub>3</sub>, 12H), 2.11 (s, Mes-ortho-CH<sub>3</sub>, 12H), 2.29 (s, Mes-para-CH<sub>3</sub>, 6H), 2.96 (s, Imidazol-CH<sub>2</sub>, 4H), 6.77 (s, Mes-meta-CH, 4H), 7.18-7.21 (m, Ph-ortho/para-CH, 6H), 7.87 (m, Ph-meta-CH, 4H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = 4.91 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 6.0 Hz, GaCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 11.50 (s, GaCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 18.37 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 6.4 Hz, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 20.70 (s, Mes-ortho/para-CH<sub>3</sub>), 28.51 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 2.3 Hz, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 50.85 (s, Imidazol-CH<sub>2</sub>), 126.90 (s, Mes-ortho/para-CCH<sub>3</sub>), 129.58 (s, Ph), 135.09 (s, Mes-meta-CH), 136.53 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 2.8 Hz, Ph), 138.37 (s, Mes-ipso-C), 139.10 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 5.1 Hz, Ph), 203.49 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 31.5 Hz, NCN).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = 9.33 (d, <sup>1</sup>J<sub>SiP</sub> = 45.8 Hz).

<sup>31</sup>P<sup>1</sup>H-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = -282.63 (s).

<sup>31</sup>P-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = -282.63 (d, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 181.5 Hz).

IR[cm<sup>-1</sup>]: 453 (m), 463 (m), 481 (s), 497 (m), 527 (s), 576 (w), 593 (m), 622 (w), 651 (w), 685 (m), 699 (s), 736 (m), 816 (m), 850 (m), 903 (w), 934 (w), 988 (w), 1008 (m), 1030 (w), 1099 (m), 1154 (vw), 1184 (w), 1261 (s), 1289 (vw), 1306 (vw), 1356 (vw), 1376 (w), 1425 (m), 1444 (w), 1477 (s), 1607 (w), 1676 (vw), 1726 (vw), **2277 (m, P-H)**, 2846 (m), 2883 (w), 2918 (m), 2949 (w), 3040 (vw), 3064 (vw).

### 6.5.6 Darstellung von [(IDipp)Et<sub>2</sub>GaP(H)Si<sup>t</sup>BuPh<sub>2</sub>] **20**

250 mg IDipp (0.64 mmol, 2 eq) und 257 mg **2** (0.32 mmol, 1 eq) werden in 4 mL Toluol über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand aus Heptan bei -30 °C auskristallisiert. Es können 130 mg (0.17 mmol, 26%) von **20** in Form farbloser Kristalle erhalten werden.

#### Spektroskopische Daten

<sup>1</sup>H-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = -0.12 (qd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.7 Hz, GaCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 4H), 0.02 (d, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 181.5 Hz, PH, 1H), 0.72 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, GaCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 6H), 1.00 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, Dipp-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 12H), 1.33 (s, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 9H), 1.49 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, Dipp-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 12H), 2.88 (hept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, Dipp-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 4H), 6.48 (s, Imidazol-CH, 2H), 7.22 (m, Ph-ortho/para-CH, 6H), 7.88 (m, Ph-meta-CH, 4H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = 5.47 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 6.8 Hz, GaCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 11.85 (s, GaCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 20.89 (s, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 23.67 (s, Dipp-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.79 (s, Dipp-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 26.24 (s, Dipp-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 29.05 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 2.1 Hz, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 123.72 (s, Imidazol-CH), 124.34 (s, Dipp-ortho-C), 124.98 (s, Dipp-para-C), 127.30 (s, Dipp-meta-C), 130.86 (s, Ph), 136.89 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 3.2 Hz, Ph), 139.43 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 5.4 Hz, Ph-ipso-C), 180.90 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 29.6 Hz, NCN).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = 9.12 (d, <sup>1</sup>J<sub>SiP</sub> = 46.8 Hz).

<sup>31</sup>P-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = -285.24 (d, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 181.4 Hz).

IR[cm<sup>-1</sup>]: 414 (vw), 449 (m), 471 (w), 486 (s), 531 (s), 596 (s), 626 (w), 656 (w), 696 (s), 737 (m), 758 (s), 801 (m), 819 (w), 856 (vw), 886 (vw), 934 (w), 955 (w), 995 (w), 1011 (vw), 1029 (vw), 1060 (w), 1100 (m), 1118 (w), 1180 (w), 1206 (w), 1263 (w), 1326 (w), 1362 (w), 1384 (m), 1400 (w), 1425 (w), 1459 (m), 1562 (vw), 1591 (vw), **2279 (w, P-H)**, 2850 (w), 2926 (w), 2963 (m), 3067 (w), 3128 (w), 3159 (w).



### 6.5.7 Darstellung von [(IMes)(*i*Pr<sub>2</sub>)GaP(H)Si*t*BuPh<sub>2</sub>] **21**

Zu einer Lösung von 179 mg/0.18 mL *i*Pr<sub>3</sub>Ga (0.90 mmol, 1.0 eq) in 10 mL Heptan werden bei Raumtemperatur 245 mg/0.25 mL H<sub>2</sub>PSi*t*BuPh<sub>2</sub> (0.90 mmol, 1.0 eq) gegeben und das Reaktionsgemisch für 18 Stunden auf 70 °C erhitzt. Die Lösung wird mit 276 mg IMes (0.90 mmol, 1.0 eq) versetzt und über Nacht gerührt. Der entstandene Feststoff wird isoliert, mit wenig Pentan gewaschen und getrocknet. Man erhält Verbindung **21** als weißen Feststoff in einer Ausbeute von 480 mg (0.66 mmol, 73%). Durch Umkristallisation in Benzol können Einkristalle erhalten werden.

#### Spektroskopische Daten

<sup>1</sup>H-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = 0.00 (d, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 186.9 Hz, **PH**, 1H), 0.31 (m, GaCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2H), 0.82 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, GaCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6H), 0.93 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, GaCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6H), 1.28 (s, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 9H), 2.05 (s, Mes-ortho-CH<sub>3</sub>, 12H), 2.06 (s, Mes-para-CH<sub>3</sub>, 6H), 5.87 (s, Imidazol-CH, 2H), 6.72 (s, Mes-meta-CH, 4H), 7.08-7.21 (m, Ph-ortho/para-CH, 6H), 7.87 (m, Ph-meta-CH, 4H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = 15.54 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 7.4 Hz, GaCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.60 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 5.1 Hz, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 21.08 (s, Mes-ortho/para-CH<sub>3</sub>), 23.35 (s, GaCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.79 (s, GaCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 28.97 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 2.3 Hz, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 123.66 (s, Imidazol-CH), 127.24 (s, Mes-ortho/para-CCH<sub>3</sub>), 129.60 (s, Ph), 135.86 (s, Mes-meta-CH), 137.10 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 3.1 Hz, Ph), 139.76 (s, Mes-ipso-C), 180.56 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 31.8 Hz, NCN).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = 8.93 (d, <sup>1</sup>J<sub>SiP</sub> = 48.1 Hz).

<sup>31</sup>P-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = -290.37 (d, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 187.2 Hz).

IR[cm<sup>-1</sup>]: 401 (w), 439 (w), 487 (s), 526 (s), 587 (m), 643 (vw), 695 (s), 739 (m), 815 (w), 851 (m), 927 (w), 968 (w), 1012 (w), 1099 (m), 1222 (w), 1266 (w), 1382 (m), 1427 (m), 1470 (m), 1603 (w), **2275 (w, P-H)**, 2842 (m), 2924 (m), 3033 (vw), 3131 (vw).

#### Elementaranalyse:

ber. für C<sub>43</sub>H<sub>58</sub>GaN<sub>2</sub>PSi: C 70.58 %, H 7.99 %, N 3.83 %.

gef. für C<sub>43</sub>H<sub>58</sub>GaN<sub>2</sub>PSi: C 69.24 %, H 8.18 %, N 3.84 %.

### 6.5.8 Darstellung von [(DMAP)*t*Bu<sub>2</sub>GaP(H)Si*t*BuPh<sub>2</sub>] **22**

500 mg von **3** (0.54 mmol, 1.0 eq) und 134 mg DMAP (1.10 mmol, 1.0 eq) werden über Nacht in 5 mL Benzol auf 50 °C erhitzt. Nach wenigen Tagen können bei 6 °C farblose Kristalle der Verbindung **22** in einer Ausbeute von 400 mg (0.69 mmol, 62.9%) erhalten werden.

#### Spektroskopische Daten

<sup>1</sup>H-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = 0.55 (d, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 191.6 Hz, PH, 1H), 1.23 (s, GaC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 18H), 1.37 (s, SiCCH<sub>3</sub>, 9H), 1.97 (s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6H), 5.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.4 Hz, NCCH<sub>arom</sub>, 2H), 7.08-7.19 (m, Si-Phenyl-*H*<sub>ortho+para</sub>, 6H), 8.06 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1.8 Hz, Si-Phenyl-*H*<sub>meta</sub>, 4H), 8.09 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.9 Hz, NCH<sub>arom</sub>, 2H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = 21.11 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 9.9 Hz, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 24.11 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 12.1 Hz, GaC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.81 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 2.2 Hz, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.01 (s, GaC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 38.15 (s, NCH<sub>2</sub>), 106.13 (s, NCC<sub>arom</sub>), 128.72 (s, Ph), 137.10 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 3.4 Hz, Ph), 138.53 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 6.5 Hz, Ph), 148.07 (br s, NC<sub>arom</sub>), 154.59 (s, Me<sub>2</sub>NC<sub>arom</sub>).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = 8.25 (d, <sup>1</sup>J<sub>SiP</sub> = 43.0 Hz).

<sup>31</sup>P-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = -288.63 (d, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 191.6 Hz).

IR[cm<sup>-1</sup>]: 446 (w), 484 (s), 526 (vs), 593 (s), 621 (w), 698 (vs), 736 (m), 762 (w), 808 (vs), 936 (w), 949 (w), 1014 (s), 1065 (m), 1097 (m), 1155 (w), 1185 (w), 1227 (m), 1260 (w), 1295 (vw), 1357 (w), 1389 (m), 1426 (m), 1443 (m), 1463 (w), 1485 (w), 1537 (m), 1619 (s), **2283 (w, P-H)**, 2697 (w), 2759 (vw), 2824 (m), 2924 (m), 2947 (w), 3068 (w).

### 6.5.9 Darstellung von [(IMes)Et<sub>2</sub>InP(H)Si*t*BuPh<sub>2</sub>] **23**

430 mg/0.37 mL Et<sub>3</sub>In x  $\frac{1}{2}$ Et<sub>2</sub>O (1.80 mmol, 1.0 eq) werden in 10 mL Heptan auf -30 °C gekühlt. 490 mg/0.5 mL H<sub>2</sub>PSi*t*BuPh<sub>2</sub> (1.80 mmol, 1.0 eq) werden hinzugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Die Suspension wird mit 552 mg IMes (1.80 mmol, 1.0 eq) versetzt und über Nacht gerührt. Der erhaltene Feststoff wird abgetrennt, mit wenig Pentan gewaschen und getrocknet. Man erhält Verbindung **23** als weißen Feststoff in einer Ausbeute von 426 mg (0.55 mmol, 31.6%). Durch Umkristallisation in Benzol können Einkristalle erhalten werden.

#### Spektroskopische Daten

<sup>1</sup>H-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = -0.13 (m, InCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 4H), 0.04 (d, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 171.0 Hz, **PH**, 1H), 0.93 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, InCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 6H), 1.26 (s, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 9H), 2.00 (s, Mes-ortho-CH<sub>3</sub>, 12H), 2.09 (s, Mes-para-CH<sub>3</sub>, 6H), 5.94 (s, Imidazol-CH, 2H), 6.74 (s, Mes-meta-CH, 4H), 7.11-7.20 (m, Ph-ortho/para-CH, 6H), 7.83 (m, Ph-meta-CH, 4H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = 4.11 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 4.5 Hz, InCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13.26 (s, InCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 17.76 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 5.4 Hz, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 20.73 (s, Mes-ortho/para-CH<sub>3</sub>), 28.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 2.1 Hz, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 122.64 (s, Imidazol-CH), 127.05 (s, Mes-ortho/para-CCH<sub>3</sub>), 129.27 (s, Ph), 135.09 (s, Mes-meta-CH), 136.30 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 2.8 Hz, Ph), 139.21 (s, Mes-ipso-C), 182.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 27.1 Hz, NCN).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = 10.58 (d, <sup>1</sup>J<sub>SiP</sub> = 49.3 Hz).

<sup>31</sup>P-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = -302.07 (d, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 171.0 Hz).

IR[cm<sup>-1</sup>]: 399 (w), 471 (m), 524 (s), 595 (m), 628 (w), 694 (s), 742 (m), 796 (w), 850 (m), 926 (w), 1001 (m), 1097 (m), 1146 (m), 1183 (w), 1230 (m), 1265 (m), 1346 (w), 1391 (m), 1427 (w), 1486 (m), 1598 (m), **2264 (w, P-H)**, 2846 (m), 2919 (m), 2947 (m), 3026 (m).

#### Elementaranalyse:

ber. für C<sub>41</sub>H<sub>54</sub>InN<sub>2</sub>PSi : C 65.77 %, H 7.27 %, N 3.74 %.

gef. für C<sub>41</sub>H<sub>54</sub>InN<sub>2</sub>PSi : C 65.81 %, H 7.46 %, N 3.66 %.

### 6.5.10 Darstellung von [(IMes)*i*Pr<sub>2</sub>GaAs(H)Si*t*Bu<sub>2</sub>Ph] **24**

0.21 mL *i*Pr<sub>3</sub>Ga x  $\frac{1}{5}$ Et<sub>2</sub>O (1.00 mmol, 1.0 eq) werde in 5 mL Heptan mit 0.3 mL H<sub>2</sub>AsSi*t*Bu<sub>2</sub>Ph (1.00 mmol, 1.0 eq) versetzt. Die Lösung wird für 2 Stunden auf 60 °C erhitzt sowie weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss werden 304 mg IMes (1.00 mmol, 1.0 eq) zugegen und für 1 Stunde auf 40 °C erhitzt. Der entstehende Niederschlag wird abgetrennt, getrocknet und aus Benzol bei 6 °C umkristallisiert. Nach wenigen Tagen können farblose Kristalle der Verbindung **24** erhalten werden.

#### Spektroskopische Daten

<sup>1</sup>H-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = -1.00 (s, AsH, 1H), 0.54 (sept, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz GaCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 2H), 1.05 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, GaCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6H), 1.33 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, GaCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6H), 1.39 (s, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 18H), 2.12 (s, Mes-ortho-CH<sub>3</sub>, 12H), 2.14 (s, Mes-para-CH<sub>3</sub>, 6H), 5.93 (s, Imidazol-CH, 2H), 6.79 (s, Mes-meta-CH, 4H), 7.24 (m, Ph-ortho/para-CH, 6H), 7.75 (m, Ph-meta-CH, 4H).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = 16.20 (s, GaCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.85 (s, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 21.08 (s, Mes-ortho/para-CH<sub>3</sub>), 22.76 (s, GaCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 23.08 (s, GaCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30.87 (s, SiC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 123.81 (s, Imidazol-CH), 126.89 (s, Mes-ortho/para-CCH<sub>3</sub>), 129.70 (s, Ph), 135.86 (s, Mes-meta-CH), 137.41 (s, Ph), 139.77 (s, Mes-ipso-C).

<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ/ppm = 28.24 (s).

IR[cm<sup>-1</sup>]: 416 (w), 454 (m), 483 (s), 571 (m), 607 (m), 638 (w), 678 (w), 698 (m), 738 (m), 811 (m), 852 (m), 928 (w), 955 (w), 1013 (w), 1091 (m), 1223 (w), 1265 (w), 1359 (w), 1379 (m), 1422 (m), 1459 (m), 1581 (w), **2133 (w, As-H)**, 2843 (s), 2927 (m), 3034 (w), 3130 (vw).

## 6.6 Darstellung von Heterocubanen

### 6.6.1 Darstellung von [HGaPSi*t*Bu<sub>2</sub>Ph]<sub>4</sub> **13**

375 mg [(Me<sub>3</sub>N)GaH<sub>3</sub>] (2.84 mmol, 1.0 eq) werden in 10 mL Toluol auf -30 °C gekühlt und mit 5.7 mL *t*Bu<sub>2</sub>PhSiPH<sub>2</sub> (2.84 mmol, 1.0 eq, 0.5M in Heptan) versetzt. Die Lösung wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt, 30 min auf 65 °C erhitzt und anschließend filtriert. Das Filtrat wird eingeeengt und ergibt nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur farblose Kristalle der Verbindung **13**.

#### Spektroskopische Daten

<sup>31</sup>P-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ / ppm = -141.0 (pseudo-p, *J* = 20.1 Hz).

### 6.6.2 Darstellung von $[\text{EtGaPSitBuPh}_2]_4$ **25**

*Ausgehend von 18:* Geringe Mengen von **18** werden in einer Quarzglasampulle in Toluol gelöst, die Ampulle unter Vakuum abgeschmolzen und für 4 Tage auf 165 °C erhitzt. Aus der erhaltenen dunkelroten Lösung können bei 6 °C nach wenigen Tagen farblose Kristalle der Verbindung **25** erhalten werden.

#### Spektroskopische Daten

$^{31}\text{P-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta/\text{ppm} = -143.45$  (s).

*Direkte Synthese:* 695 mg  $\text{Et}_3\text{Ga} \times \frac{3}{4}\text{Et}_2\text{O}$  (3.30 mmol, 1.0 eq) und 889 mg/0.88 mL  $t\text{BuPh}_2\text{SiPH}_2$  (3.30 mmol, 1.0 eq) werden in 3 mL Toluol unter partiellem Vakuum in einem hochtemperaturbeständigen Schlenkrohr über Nacht auf 160 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan aufgenommen, abgetrennt und mit wenig Pentan gewaschen. Nach Trocknung kann Verbindung **25** als weißes Pulver in einer Ausbeute von 490 mg (0.33 mmol, 40.6%) erhalten werden.

#### Spektroskopische Daten

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta/\text{ppm} = 0.90$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $\text{GaCH}_2\text{CH}_3$ , 12H), 1.01 (m,  $\text{GaCH}_2\text{CH}_3$ , 8H), 1.24 (s,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ , 36H), 7.23 (m, Si-Ph, 24H), 7.84 (m, Si-Ph, 16H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta/\text{ppm} = 10.92$  (s,  $\text{GaCH}_2\text{CH}_3$ ), 13.70 (pseudo-p,  $J_{\text{CP}} = 6.3$  Hz,  $\text{GaCH}_2\text{CH}_3$ ), 20.81 (s,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 28.92 (s,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 129.60 (s, Ph), 136.46 (s, Ph), 136.71 (s, Ph-ipso-C).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta/\text{ppm} = 5.94$  (s).

$^{31}\text{P-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta/\text{ppm} = -143.45$  (s).

$\text{IR}[\text{cm}^{-1}]$ : 415 (w), 509 (s), 595 (m), 654 (m), 693 (m), 735 (w), 816 (w), 932 (w), 999 (w), 1097 (m), 1184 (w), 1259 (vw), 1303 (vw), 1383 (vw), 1422 (w), 1462 (w), 1562 (vw), 2854 (w), 2889 (w), 2925 (w), 3045 (vw).

#### Elementaranalyse:

ber. für  $\text{C}_{72}\text{H}_{96}\text{Ga}_4\text{P}_4\text{Si}_4$ : C 58.56 %, H 6.55.

gef. für  $\text{C}_{72}\text{H}_{96}\text{Ga}_4\text{P}_4\text{Si}_4$ : C 58.17 %, H 6.55.

### 6.6.3 Darstellung von $[i\text{PrGaPSi}t\text{BuPh}_2]_4$ **26**

*Ausgehend von 21:* Geringe Mengen von **21** werden in einem NMR-Röhrchen in Toluol- $d_8$  gelöst, das Röhrchen unter Vakuum abgeschmolzen und für 18 Stunden auf 165 °C erhitzt. Aus der erhaltenen dunkelroten Lösung können bei 6 °C nach wenigen Tagen farblose Kristalle der Verbindung **26** erhalten werden.

#### Spektroskopische Daten

$^{31}\text{P-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta/\text{ppm} = -147.27$  (s).

*Direkte Synthese:* 653 mg  $i\text{Pr}_3\text{Ga} \times \frac{1}{4}\text{Et}_2\text{O}$  (3.00 mmol, 1.0 eq) und 816 mg/0.83 mL  $t\text{BuPh}_2\text{SiPH}_2$  (3.00 mmol, 1.0 eq) werden in 3 mL Heptan unter partiellem Vakuum in einem hochtemperaturbeständigen Schlenkrohr über Nacht auf 160 °C erhitzt. Von der erhaltenen Suspension wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mehrmals mit kleinen Mengen Pentan gewaschen und getrocknet. Man erhält Verbindung **26** als weißen Feststoff in einer Ausbeute von 650 mg (0.42 mmol, 56.5%).

#### Spektroskopische Daten

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta/\text{ppm} = 0.94$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $\text{GaCH}(\text{CH}_3)_2$ , 24H), 1.24 (s,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ , 36H), 1.40 (m,  $\text{GaCH}(\text{CH}_3)_2$ , 4H), 7.17 (m, Si-Ph, 24H), 7.83 (m, Si-Ph, 16H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta/\text{ppm} = 21.26$  (s,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 21.97 (s,  $\text{GaCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.24 (pseudo-p,  $J_{\text{CP}} = 6.7$  Hz,  $\text{GaCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 29.63 (s,  $\text{SiC}(\text{CH}_3)_3$ ), 129.65 (s, Ph), 136.83 (s, Ph).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta/\text{ppm} = 7.68$  (s).

$^{31}\text{P-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta/\text{ppm} = -147.21$  (s).

$\text{IR}[\text{cm}^{-1}]$ : 412 (w), 501 (s), 595 (w), 694 (m), 735 (w), 816 (w), 871 (vw), 935 (vw), 974 (w), 1003 (w), 1097 (m), 1150 (vw), 1190 (w), 1260 (w), 1304 (vw), 1385 (vw), 1424 (vw), 1460 (w), 1563 (w), 2852 (m), 2930 (w), 3045 (w).

#### Elementaranalyse:

ber. für  $\text{C}_{67}\text{H}_{104}\text{Ga}_4\text{P}_4\text{PSi}_4$ : C 59.55 %, H 6.84 %.

gef. für  $\text{C}_{67}\text{H}_{104}\text{Ga}_4\text{P}_4\text{PSi}_4$ : C 59.21 %, H 6.94 %.





---

# 7 Anhang

## 7.1 Abkürzungsverzeichnis

APCI	<i>atmospheric pressure chemical ionization</i>	
BImY	1,3-Diisopropylbenzimidazol-2-yliden	
CAAC	Cyclisches Alkylaminocarben	
$\delta$	chemische Verschiebung	
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl	
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin	$C_7H_{10}N_2$
DME/dme	Dimethoxyethan	$H_3COC_2H_4OCH_3$
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i>	
eq	Äquivalent	
ESI	Elektrospray-Ionisation	
Et	Ethyl	$-C_2H_5$
FE/EZ	Formeleinheiten pro Elementarzelle	
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>	
IDipp	1,3-Bis(2,6-Diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden	
IMes	1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden	
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl	$-C_3H_7$
IPr	1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden	
IR	Infrarotspektroskopie	
<i>J</i>	Kopplungskonstante	
LCAO	<i>linear combination of atomic orbitals</i>	
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>	
Me	Methyl	$-CH_3$
Mes	Mesityl, 2,4,6-Trimethylphenyl	
MS	Massenspektrometrie	
NacNac	<i>N</i> -Acetylacetonat	
<i>n</i> BuLi	<i>n</i> -Butyllithium	$C_4H_9Li$
NHC	<i>N</i> -Heterocyclisches Carben	
NMR	Kernresonanzspektroskopie	
Ph	Phenyl	$-C_6H_5$
ppm	<i>parts per million</i>	
SIMes	1,3-Dimesitylimidazolidin-2-yliden	
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl	$-C_4H_9$
TEP	<i>Tolman Electronic Parameter</i>	
TGA	Thermogravimetrische Analyse	
Thex	Thexyl	$-CMe_2(CHMe_2)$
THF/thf	Tetrahydrofuran	$C_4H_8O$

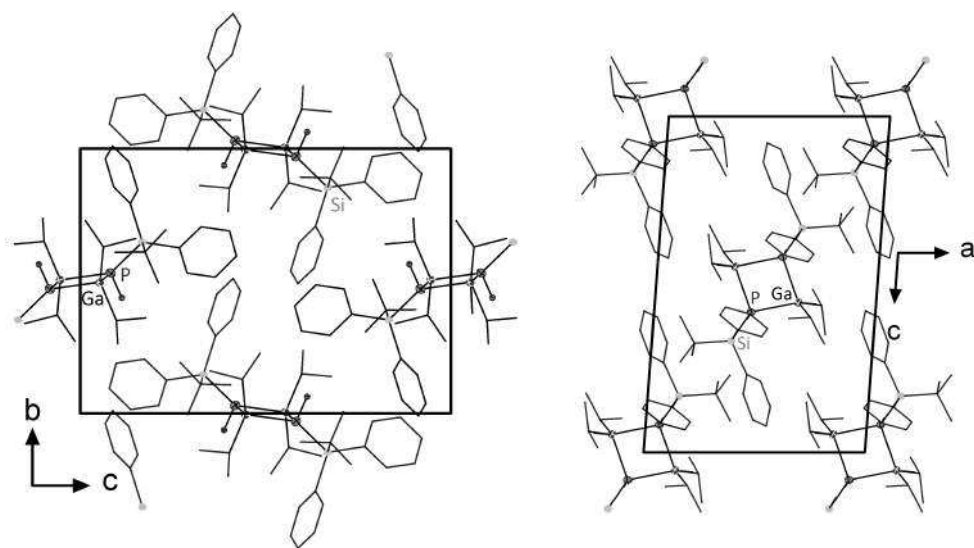
## 7.2 Nummerierung der Verbindungen

- 1      $[i\text{Pr}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]_2$
- 2      $[\text{Et}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]_2$
- 3      $[t\text{Bu}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]_2$
- 4      $[t\text{Bu}_2\text{AlP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]_2$
- 5      $[(\text{Me}_3\text{N})\text{HAlPSi}t\text{BuPh}_2]_2$
- 6      $[(\text{IPr})\text{HAlPSi}t\text{BuPh}_2]_2$
- 7      $[(\text{BImY})\text{HAlPSi}t\text{BuPh}_2]_2$
- 8      $[(\text{IMes})\text{HAlPSi}t\text{BuPh}_2]_2$
- 9      $[(\text{Me}_3\text{N})\text{HGaPSi}t\text{BuPh}_2]_2$
- 10     $[(\text{IPr})\text{HGaPSi}t\text{BuPh}_2]_2$
- 11     $[(\text{BImY})\text{HGaPSi}t\text{BuPh}_2]_2$
- 12     $[(\text{IMes})\text{HAlAsSi}i\text{Pr}_3]_2$
- 13     $[\text{HGaPSi}t\text{Bu}_2\text{Ph}]_4$
- 14     $[(\text{DMAP})\text{GaH}_3]$
- 15     $[(\text{IMes})\text{Et}_2\text{AlP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]$
- 16     $[(\text{IMes})\text{Et}_2\text{AlP}(\text{H})\text{SiMe}_2\text{Thex}]$
- 17     $[(\text{IPr})\text{Et}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]$
- 18     $[(\text{IMes})\text{Et}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]$
- 19     $[(\text{SiMes})\text{Et}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]$
- 20     $[(\text{IDipp})\text{Et}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]$
- 21     $[(\text{IMes})i\text{Pr}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]$
- 22     $[(\text{DMAP})t\text{Bu}_2\text{GaP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]$
- 23     $[(\text{IMes})\text{Et}_2\text{InP}(\text{H})\text{Si}t\text{BuPh}_2]$
- 24     $[(\text{IMes})i\text{Pr}_2\text{GaAs}(\text{H})\text{Si}t\text{Bu}_2\text{Ph}]$
- 25     $[i\text{EtGaPSi}t\text{BuPh}_2]_4$
- 26     $[i\text{PrGaPSi}t\text{BuPh}_2]_4$

## 7.3 Kristallographische Daten

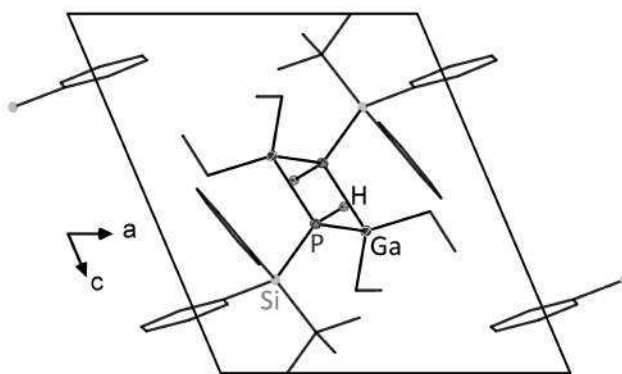
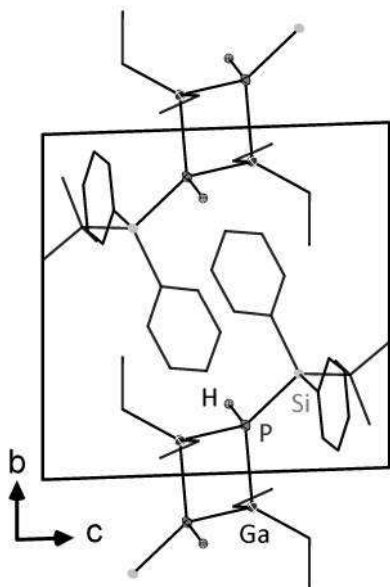
### 7.3.1 [*i*Pr<sub>2</sub>GaP(H)Si*t*BuPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (1)

Farbe, Habitus	Farblose Blöcke
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.221 x 0.242 x 0.376
Kristallsystem	Monoklin
Formeleinheiten / Elementarzelle	2
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>
Zellkonstanten /pm bzw. /°	<i>a</i> = 1114.98(4) $\alpha$ = 90 <i>b</i> = 1209.21(5) $\beta$ = 94.302(2) <i>c</i> = 1696.32(7) $\gamma$ = 90
Volumen /Å <sup>3</sup>	2280.61(16)
Summenformel	C <sub>44</sub> H <sub>68</sub> Ga <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>
Molekulargewicht /g·mol <sup>-1</sup>	854.54
Dichte $\delta$ [g/cm <sup>3</sup> ] (berechnet)	1.244
Absorptionskoeffizient $\mu$ /mm <sup>-1</sup>	1.332
F(000)	904.0
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge $\lambda$ /Å	0.71073
Temperatur T /K	100.0
Winkelbereich 2 $\Theta$ /°	4.14 - 54.326
Anzahl der Reflexe	28447
Zahl der unabhängigen Reflexe	5052      [R(int) = 0.0367]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5052 / 0 / 237
Gütefaktor (GooF)	1.196
<i>R</i> <sub>1</sub> (beobachtete Reflexe)	0.0350
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.1071
Restelektronendichte (max/min) /e·Å <sup>-3</sup>	1.14 / -1.06



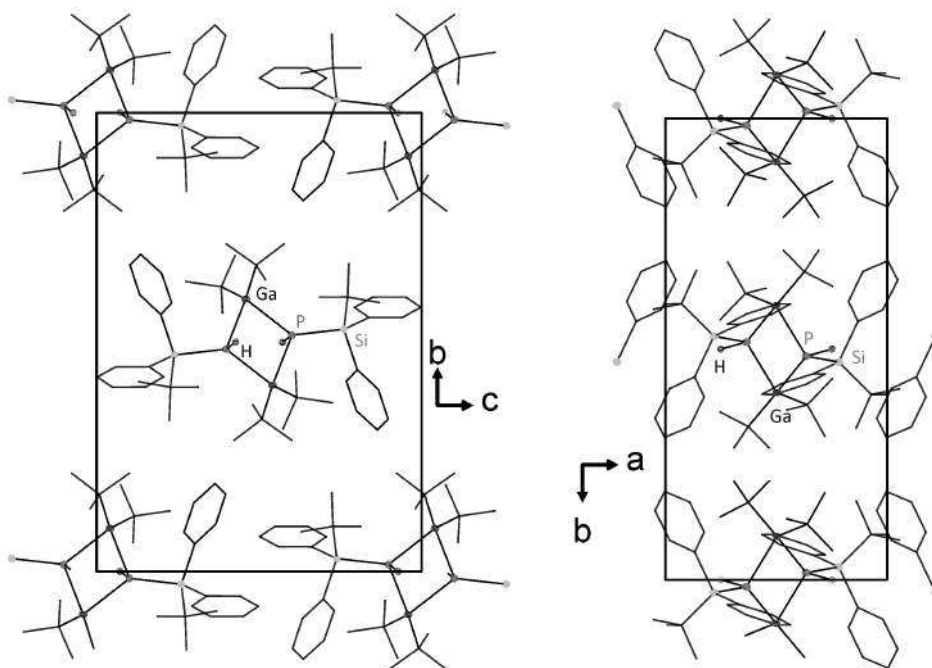
7.3.2 [Et<sub>2</sub>GaP(H)Si<sup>t</sup>BuPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (2)

Farbe, Habitus	Farblose Blöcke
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.242 x 0.336 x 0.608
Kristallsystem	Triklin
Formeleinheiten / Elementarzelle	1
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten /pm bzw. /°	a = 1038.27(5) $\alpha$ = 80.180(2) b = 1063.06(6) $\beta$ = 65.081(2) c = 1108.96(6) $\gamma$ = 70.510(2)
Volumen /Å <sup>3</sup>	1045.81(10)
Summenformel	C <sub>40</sub> H <sub>60</sub> Ga <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>
Molekulargewicht /g·mol <sup>-1</sup>	798.44
Dichte $\delta$ [g/cm <sup>3</sup> ] (berechnet)	1.268
Absorptionskoeffizient $\mu$ /mm <sup>-1</sup>	1.447
F(000)	420.0
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge $\lambda$ /Å	0.71073
Temperatur T /K	100.0
Winkelbereich 2 $\Theta$ /°	4.524 - 50.626
Anzahl der Reflexe	29590
Zahl der unabhängigen Reflexe	3801      [R(int) = 0.0266]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3801 / 0 / 217
Gütefaktor (GooF)	1.054
R <sub>1</sub> (beobachtete Reflexe)	0.0184
wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.0447
Restelektronendichte (max/min) /e·Å <sup>-3</sup>	0.34 / -0.24



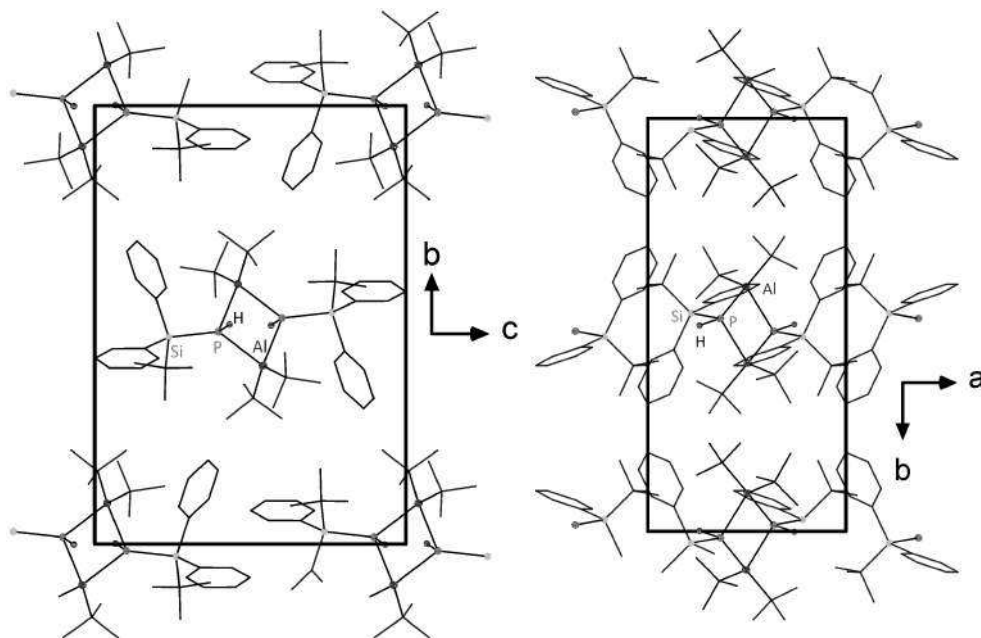
### 7.3.3 [*t*Bu<sub>2</sub>GaP(H)Si*t*BuPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (3)

Farbe, Habitus	Farblose Plättchen
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.158 x 0.248 x 0.409
Kristallsystem	Monoklin
Formeleinheiten / Elementarzelle	2
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Zellkonstanten /pm bzw. /°	<i>a</i> = 965.37(5) $\alpha$ = 90 <i>b</i> = 1900.29(9) $\beta$ = 109.331(2) <i>c</i> = 1429.00(9) $\gamma$ = 90
Volumen /Å <sup>3</sup>	2473.7(2)
Summenformel	C <sub>48</sub> H <sub>76</sub> Ga <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>
Molekulargewicht /g·mol <sup>-1</sup>	910.64
Dichte $\delta$ [g/cm <sup>3</sup> ] (berechnet)	1.223
Absorptionskoeffizient $\mu$ /mm <sup>-1</sup>	1.232
F(000)	968.0
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge $\lambda$ /Å	0.71073
Temperatur T /K	100.0
Winkelbereich 2 $\Theta$ /°	4.958 - 54.266
Anzahl der Reflexe	8770
Zahl der unabhängigen Reflexe	5472      [R(int) = 0.0387]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5472 / 0 / 257
Gütefaktor (GooF)	1.058
<i>R</i> <sub>1</sub> (beobachtete Reflexe)	0.0372
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.1136
Restelektronendichte (max/min) /e·Å <sup>-3</sup>	0.90 / -0.62



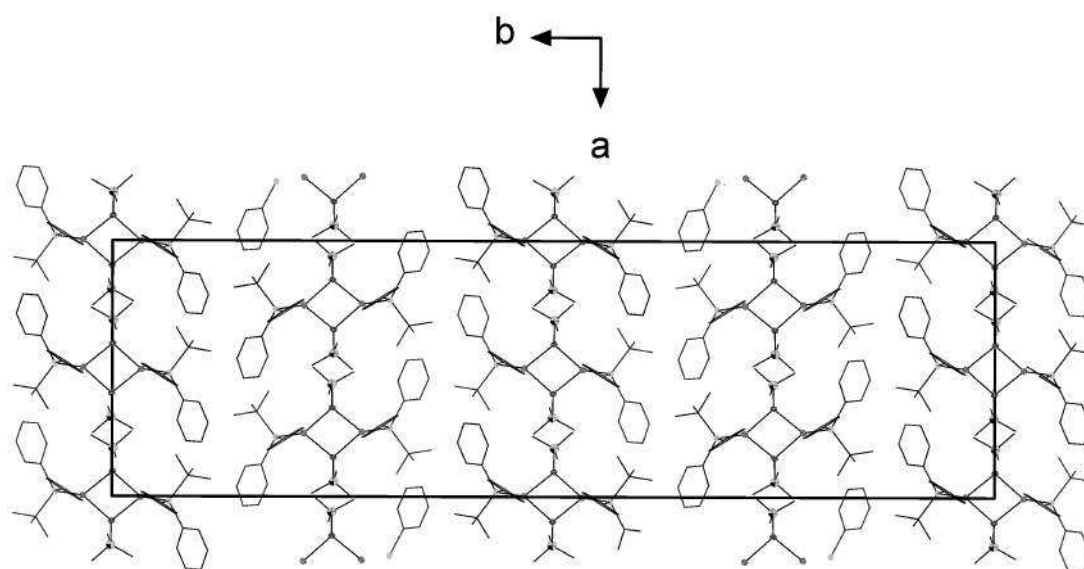
7.3.4 [*t*Bu<sub>2</sub>AlP(H)Si*t*BuPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (4)

Farbe, Habitus	Farblose Plättchen
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.070 x 0.216 x 0.370
Kristallsystem	Monoklin
Formeleinheiten / Elementarzelle	2
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Zellkonstanten /pm bzw. /°	<i>a</i> = 965.59(4) $\alpha$ = 90 <i>b</i> = 1901.73(7) $\beta$ = 109.101(1) <i>c</i> = 1430.01(6) $\gamma$ = 90
Volumen /Å <sup>3</sup>	2484.34(17)
Summenformel	C <sub>48</sub> H <sub>76</sub> Al <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>
Molekulargewicht /g·mol <sup>-1</sup>	825.16
Dichte $\delta$ [g/cm <sup>3</sup> ] (berechnet)	1.104
Absorptionskoeffizient $\mu$ /mm <sup>-1</sup>	0.201
F(000)	896.0
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge $\lambda$ /Å	0.71073
Temperatur T /K	100.0
Winkelbereich 2 $\Theta$ /°	4.952 - 54.406
Anzahl der Reflexe	48756
Zahl der unabhängigen Reflexe	5518      [R(int) = 0.0564]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5518 / 0 / 257
Gütefaktor (GooF)	1.019
<i>R</i> <sub>1</sub> (beobachtete Reflexe)	0.0342
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.0865
Restelektronendichte (max/min) /e·Å <sup>-3</sup>	0.38 / -0.25



### 7.3.5 [(Me<sub>3</sub>N)HAIPSi<sup>t</sup>BuPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (5)

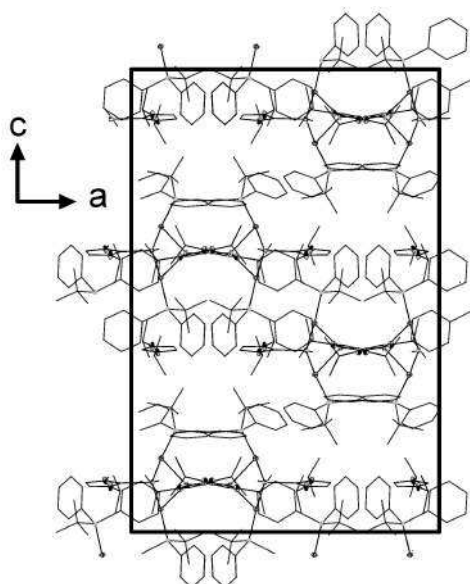
Farbe, Habitus	Farblose Plättchen
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.056 x 0.262 x 0.504
Kristallsystem	Orthorhombisch
Formeleinheiten / Elementarzelle	8
Raumgruppe	<i>Fdd2</i>
Zellkonstanten /pm bzw. /°	a = 1525.90(7)      α = 90 b = 5266.6(2)      β = 90 c = 1026.73(5)      γ = 90
Volumen /Å <sup>3</sup>	8251.1(7)
Summenformel	C <sub>38</sub> H <sub>58</sub> Al <sub>2</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>
Molekulargewicht /g·mol <sup>-1</sup>	714.94
Dichte δ [g/cm <sup>3</sup> ] (berechnet)	1.151
Absorptionskoeffizient μ /mm <sup>-1</sup>	0.234
F(000)	3072.0
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge λ /Å	0.71073
Temperatur T /K	100.0
Winkelbereich 2θ /°	4.844 - 54.296
Anzahl der Reflexe	13414
Zahl der unabhängigen Reflexe	4460 [R(int) = 0.0551]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4460 / 1 / 218
Gütefaktor (GooF)	1.036
R <sub>1</sub> (beobachtete Reflexe)	0.0390
wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.0801
Restelektronendichte (max/min) /e·Å <sup>-3</sup>	0.31 / -0.19





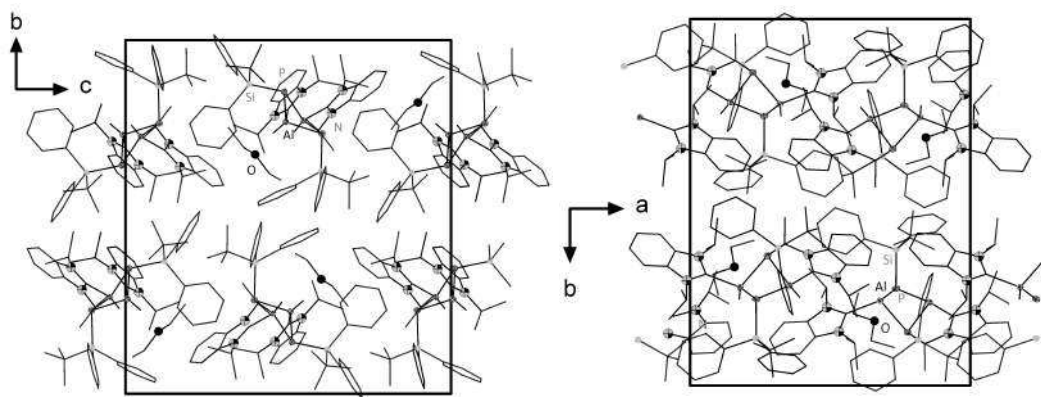
7.3.6 [(IPr)HAlPSi<sup>t</sup>BuPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (6)

Farbe, Habitus	Farblose Blöcke
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.173 x 0.229 x 0.252
Kristallsystem	Orthorhombisch
Formeleinheiten / Elementarzelle	8
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Zellkonstanten /pm bzw. /°	a = 1983.86(7)      α = 90 b = 1783.39(8)      β = 90 c = 2986.98(13)     γ = 90
Volumen /Å <sup>3</sup>	10567.9(8)
Summenformel	C <sub>50</sub> H <sub>72</sub> Al <sub>2</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>
Molekulargewicht /g·mol <sup>-1</sup>	901.19
Dichte δ [g/cm <sup>3</sup> ] (berechnet)	1.133
Absorptionskoeffizient μ /mm <sup>-1</sup>	0.197
F(000)	3872.0
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge λ /Å	0.71073
Temperatur T /K	100.0
Winkelbereich 2θ /°	4.108 - 54.384
Anzahl der Reflexe	160316
Zahl der unabhängigen Reflexe	11716      [R(int) = 0.0633]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	11716 / 0 / 563
Gütefaktor (GooF)	1.091
R <sub>1</sub> (beobachtete Reflexe)	0.0367
wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.0961
Restelektronendichte (max/min) /e·Å <sup>-3</sup>	0.42 / -0.30



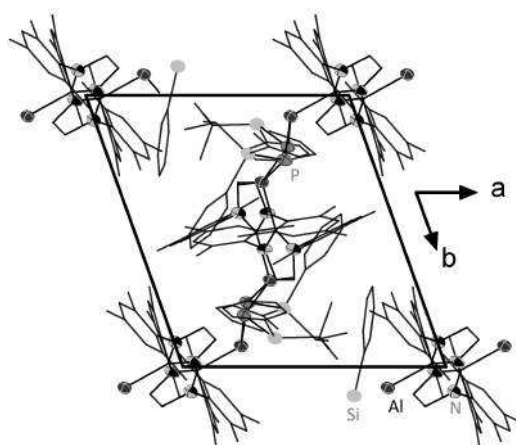
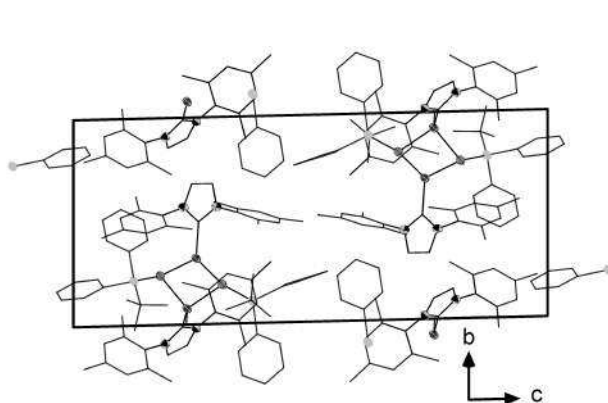
### 7.3.7 [(BI<sub>my</sub>)HALPSi<sup>t</sup>BuPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (7)

Farbe, Habitus	Farblose Blöcke
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.095 x 0.182 x 0.355
Kristallsystem	Monoklin
Formeleinheiten / Elementarzelle	4
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zellkonstanten /pm bzw. /°	$a = 1586.84(7)$ $\alpha = 90$ $b = 2070.05(9)$ $\beta = 92.019(2)$ $c = 1907.24(9)$ $\gamma = 90$
Volumen /Å <sup>3</sup>	10567.9(8)
Summenformel	$C_{58}H_{76}Al_2N_4P_2Si_2, C_4H_{10}O$
Molekulargewicht /g·mol <sup>-1</sup>	1075.42
Dichte $\delta$ [g/cm <sup>3</sup> ] (berechnet)	1.141
Absorptionskoeffizient $\mu$ /mm <sup>-1</sup>	0.177
F(000)	2312.0
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge $\lambda$ /Å	0.71073
Temperatur T /K	100.0
Winkelbereich $2\theta$ /°	3.926 - 55.976
Anzahl der Reflexe	199868
Zahl der unabhängigen Reflexe	15046      [R(int) = 0.0782]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	15046 / 0 / 682
Gütefaktor (GooF)	1.075
$R_1$ (beobachtete Reflexe)	0.0366
$wR_2$ (alle Reflexe)	0.1057
Restelektronendichte (max/min) /e·Å <sup>-3</sup>	0.47 / -0.31



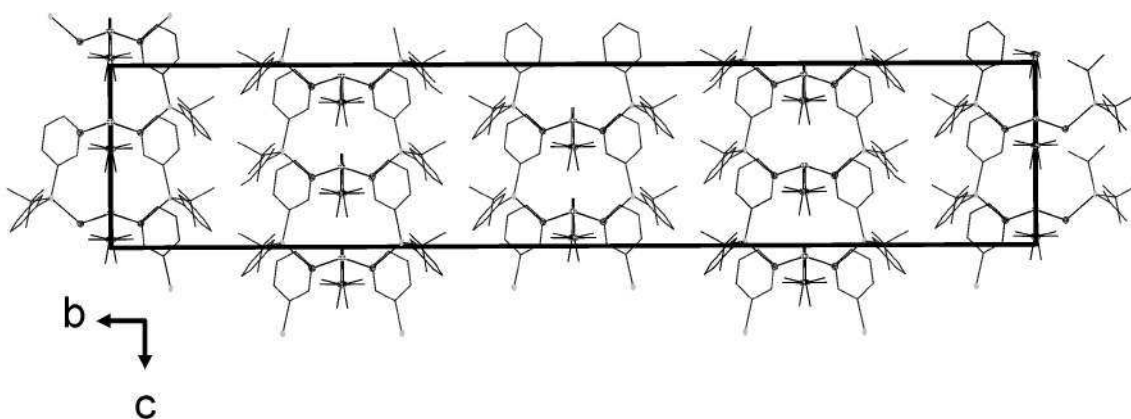
7.3.8 [(IMes)HAIPSi<sub>t</sub>BuPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (8)

Farbe, Habitus	Farblose Plättchen
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.08 x 0.13 x 0.45
Kristallsystem	Triklin
Formeleinheiten / Elementarzelle	2
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten /pm bzw. /°	a = 1114.76(10) $\alpha = 87.283(7)$ b = 1220.55(10) $\beta = 85.756(7)$ c = 2644.9(2) $\gamma = 70.199(6)$
Volumen /Å <sup>3</sup>	3375.7(5)
Summenformel	C <sub>74</sub> H <sub>88</sub> Al <sub>2</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>
Molekulargewicht /g·mol <sup>-1</sup>	1205.56
Dichte $\delta$ [g/cm <sup>3</sup> ] (berechnet)	1.186
Absorptionskoeffizient $\mu$ /mm <sup>-1</sup>	0.171
F(000)	1288.0
Diffraktometertyp	STOE IPDS2
Wellenlänge $\lambda$ /Å	0.71073
Temperatur T /K	100.0
Winkelbereich 2 $\Theta$ /°	3.548 - 53.494
Anzahl der Reflexe	24321
Zahl der unabhängigen Reflexe	13151      [R(int) = 0.0794]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	13151 / 0 / 783
Gütefaktor (GooF)	0.694
R <sub>1</sub> (beobachtete Reflexe)	0.0449
wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.0961
Restelektronendichte (max/min) /e·Å <sup>-3</sup>	0.33 / -0.32



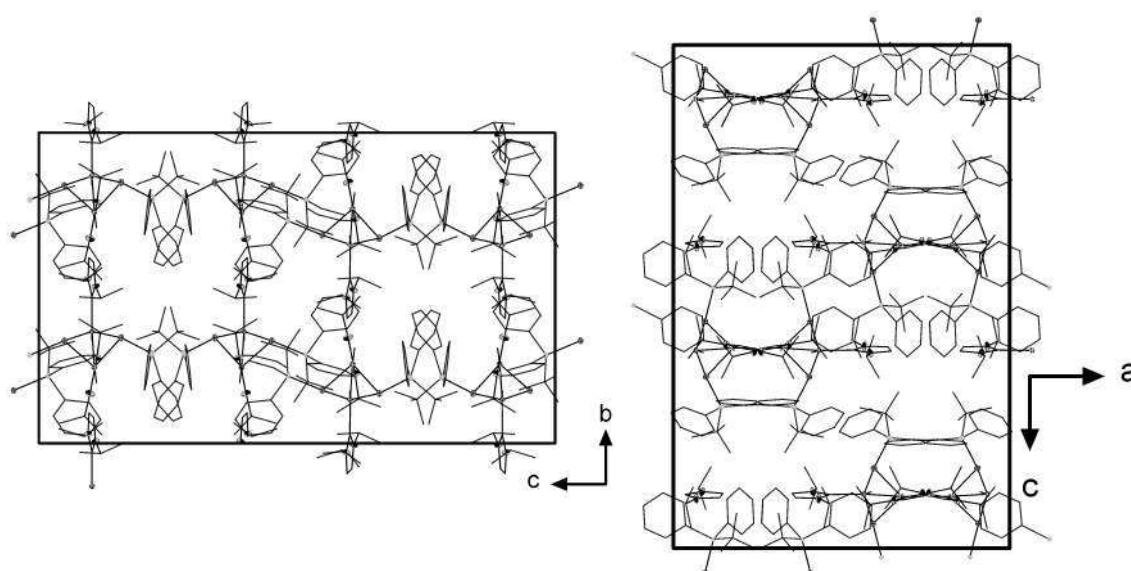
### 7.3.9 [(Me<sub>3</sub>N)HGaPSi<sup>t</sup>BuPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (9)

Farbe, Habitus	Farblose Blöcke
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.103 x 0.154 x 0.214
Kristallsystem	Orthorhombisch
Formeleinheiten / Elementarzelle	8
Raumgruppe	<i>Fdd2</i>
Zellkonstanten /pm bzw. /°	a = 1535.5(3)      α = 90 b = 5241.3(0)      β = 90 c = 1029.74(16)    γ = 90
Volumen /Å <sup>3</sup>	8287(2)
Summenformel	C <sub>38</sub> H <sub>58</sub> Ga <sub>2</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>
Molekulargewicht /g·mol <sup>-1</sup>	800.42
Dichte δ [g/cm <sup>3</sup> ] (berechnet)	1.283
Absorptionskoeffizient μ /mm <sup>-1</sup>	1.463
F(000)	3360.0
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge λ /Å	0.71073
Temperatur T /K	100.0
Winkelbereich 2θ /°	5.304 - 54.316
Anzahl der Reflexe	23393
Zahl der unabhängigen Reflexe	4585      [R(int) = 0.0693]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4585 / 1 / 219
Gütefaktor (GooF)	1.073
R <sub>1</sub> (beobachtete Reflexe)	0.0367
wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.0649
Restelektronendichte (max/min) /e·Å <sup>-3</sup>	0.33 / -0.58



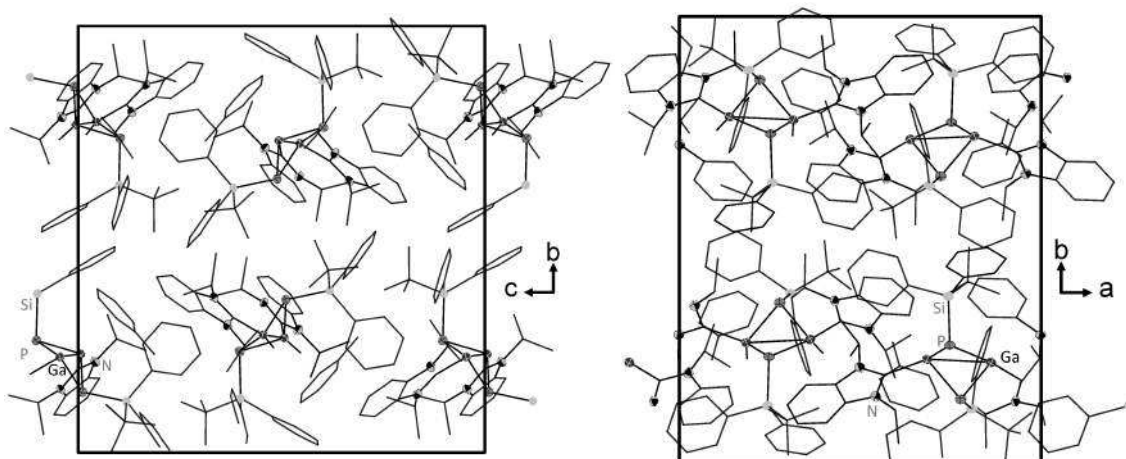
7.3.10 [(IPr)HGaPSi<sup>t</sup>BuPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (10)

Farbe, Habitus	Farblose Blöcke
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.17 x 0.249 x 0.263
Kristallsystem	Orthorhombisch
Formeleinheiten / Elementarzelle	8
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Zellkonstanten /pm bzw. /°	a = 1986.7(2)      α = 90 b = 1786.20(17)    β = 90 c = 2977.4(3)      γ = 90
Volumen /Å <sup>3</sup>	10565.4(17)
Summenformel	C <sub>50</sub> H <sub>72</sub> Ga <sub>2</sub> N <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>
Molekulargewicht /g·mol <sup>-1</sup>	986.67
Dichte δ [g/cm <sup>3</sup> ] (berechnet)	1.241
Absorptionskoeffizient μ /mm <sup>-1</sup>	1.161
F(000)	4160.0
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge λ /Å	0.71073
Temperatur T /K	100.0
Winkelbereich 2θ /°	4.56 - 54.382
Anzahl der Reflexe	138525
Zahl der unabhängigen Reflexe	11716      [R(int) = 0.1033]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	11716 / 0 / 563
Gütefaktor (GooF)	1.053
R <sub>1</sub> (beobachtete Reflexe)	0.0361
wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.0774
Restelektronendichte (max/min) /e·Å <sup>-3</sup>	0.53 / -0.31



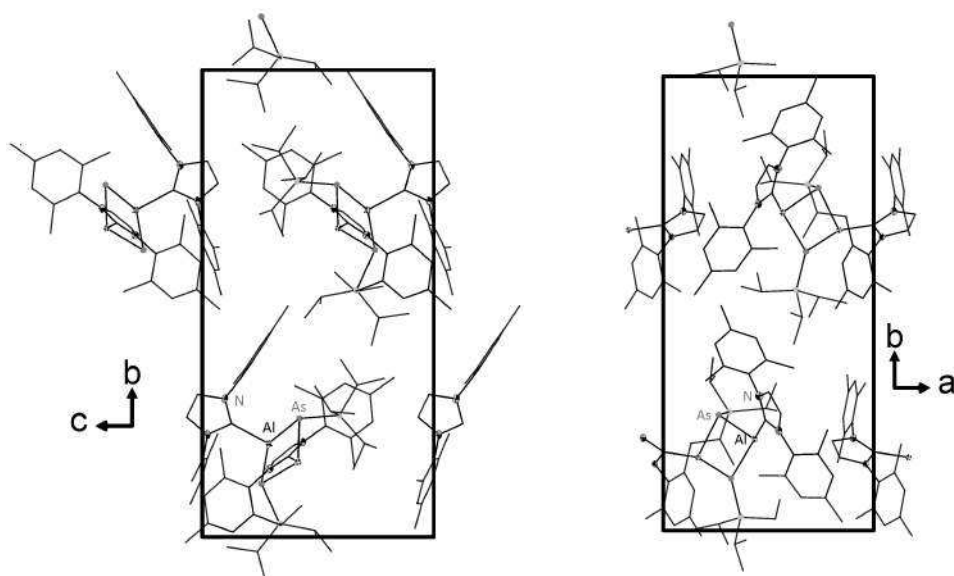
### 7.3.11 [(BImY)HGaPSitBuPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (11)

Farbe, Habitus	Farblose Blöcke
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.1 x 0.15 x 0.21
Kristallsystem	Monoklin
Formeleinheiten / Elementarzelle	4
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zellkonstanten /pm bzw. /°	$a = 1640.0(10)$ $\alpha = 90$ $b = 2016.3(6)$ $\beta = 94.09(5)$ $c = 1924.4(12)$ $\gamma = 90$
Volumen /Å <sup>3</sup>	6348(6)
Summenformel	$C_{58}H_{76}Ga_2N_4P_2Si_2, C_7H_8$
Molekulargewicht /g·mol <sup>-1</sup>	1178.92
Dichte $\delta$ [g/cm <sup>3</sup> ] (berechnet)	1.234
Absorptionskoeffizient $\mu$ /mm <sup>-1</sup>	0.978
F(000)	2488.0
Diffraktometertyp	STOE IPDS2T
Wellenlänge $\lambda$ /Å	0.71073
Temperatur T /K	100.0
Winkelbereich $2\Theta$ /°	2.93 - 53.492
Anzahl der Reflexe	46827
Zahl der unabhängigen Reflexe	13405      [R(int) = 0.0897]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	13405 / 0 / 687
Gütefaktor (GooF)	0.962
$R_1$ (beobachtete Reflexe)	0.0416
$wR_2$ (alle Reflexe)	0.1319
Restelektronendichte (max/min) /e·Å <sup>-3</sup>	1.44 / -1.23



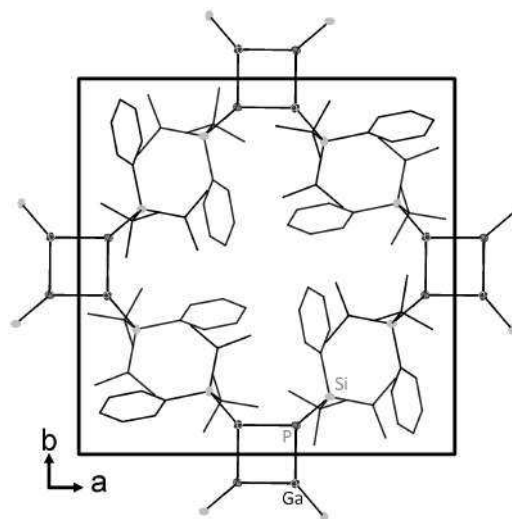
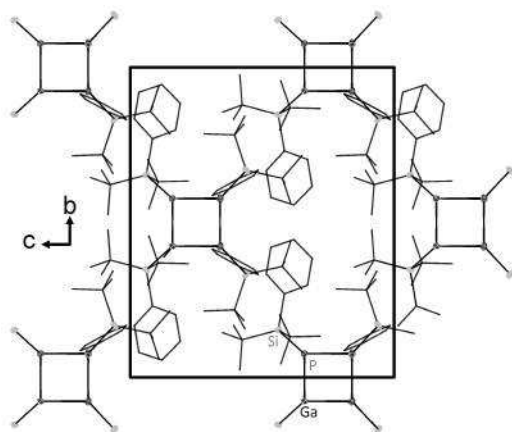
7.3.12 [(IMes)HAlAsSiPr<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (12)

Farbe, Habitus	Farblose Blöcke
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.119 x 0.205 x 0.282
Kristallsystem	Monoklin
Formeleinheiten / Elementarzelle	2
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
Zellkonstanten /pm bzw. /°	a = 1141.26(5)      α = 90 b = 2341.04(11)    β = 108.160(10) c = 1221.11(5)      γ = 90
Volumen /Å <sup>3</sup>	3100.0(2)
Summenformel	C <sub>60</sub> H <sub>92</sub> Al <sub>2</sub> As <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>2</sub>
Molekulargewicht /g·mol <sup>-1</sup>	1129.35
Dichte δ [g/cm <sup>3</sup> ] (berechnet)	1.210
Absorptionskoeffizient μ /mm <sup>-1</sup>	1.183
F(000)	1200.0
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge λ /Å	0.71073
Temperatur T /K	100.0
Winkelbereich 2Θ /°	4.14 - 54.392
Anzahl der Reflexe	56628
Zahl der unabhängigen Reflexe	13210      [R(int) = 0.0374]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	13210 / 1 / 663
Gütefaktor (GooF)	1.097
R <sub>1</sub> (beobachtete Reflexe)	0.0245
wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.0654
Restelektronendichte (max/min) /e·Å <sup>-3</sup>	0.38 / -0.41



### 7.3.13 [HAlPSi<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>Ph]<sub>4</sub> (13)

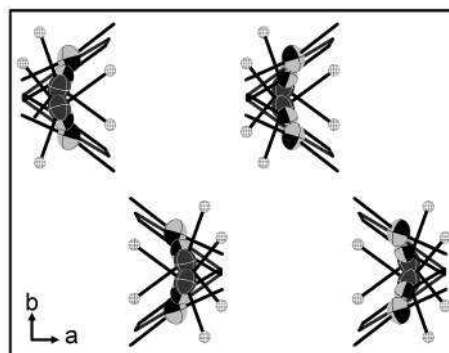
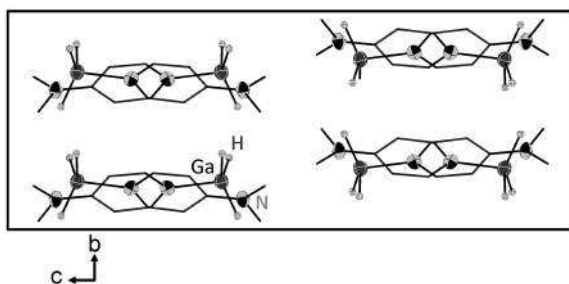
Farbe, Habitus	Farblose Blöcke
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.101 x 0.106 x 0.191
Kristallsystem	Tetragonal
Formeleinheiten / Elementarzelle	2
Raumgruppe	$I\bar{4}$
Zellkonstanten /pm bzw. /°	a = 1564.40(9) $\alpha = 90$ b = 1564.40(9) $\beta = 90$ c = 1331.97(8) $\gamma = 90$
Volumen /Å <sup>3</sup>	3259.8(4)
Summenformel	C <sub>56</sub> H <sub>96</sub> Ga <sub>4</sub> P <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>
Molekulargewicht /g·mol <sup>-1</sup>	1284.44
Dichte $\delta$ [g/cm <sup>3</sup> ] (berechnet)	1.309
Absorptionskoeffizient $\mu$ /mm <sup>-1</sup>	1.840
F(000)	1344.0
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge $\lambda$ /Å	0.71073
Temperatur T /K	100.0
Winkelbereich 2 $\theta$ /°	5.208 - 54.146
Anzahl der Reflexe	8402
Zahl der unabhängigen Reflexe	3557      [R(int) = 0.0267]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3557 / 0 / 164
Gütefaktor (GooF)	0.952
R <sub>1</sub> (beobachtete Reflexe)	0.0232
wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.0495
Restelektronendichte (max/min) /e·Å <sup>-3</sup>	0.31 / -0.20





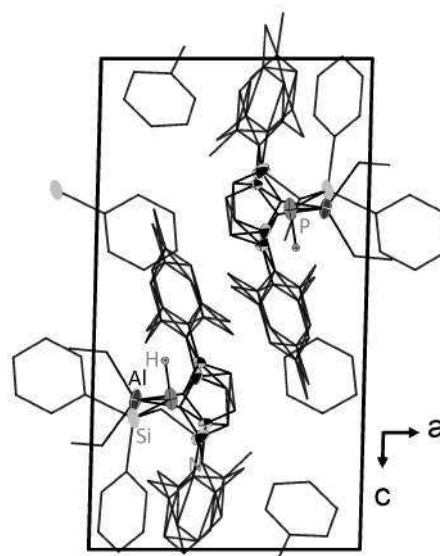
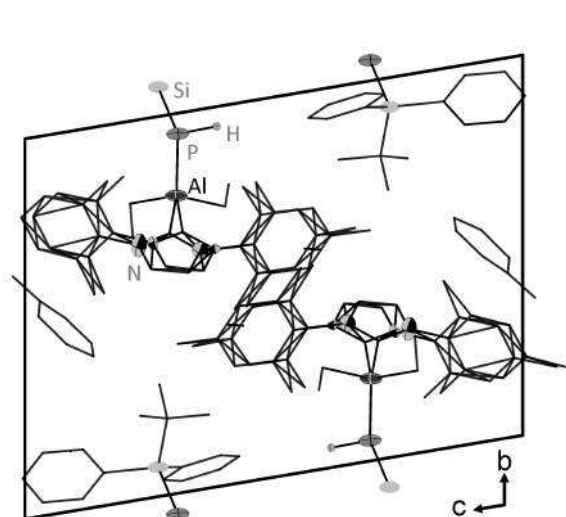
7.3.14 [(DMAP)GaH<sub>3</sub>] (14)

Farbe, Habitus	Farblose Plättchen
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.077 x 0.174 x 0.307
Kristallsystem	Orthorhombisch
Formeleinheiten / Elementarzelle	8
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Zellkonstanten /pm bzw. /°	a = 1044.48(7) $\alpha = 90$ b = 811.55(3) $\beta = 90$ c = 2107.52(13) $\gamma = 90$
Volumen /Å <sup>3</sup>	1786.43(18)
Summenformel	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> GaN <sub>2</sub>
Molekulargewicht /g·mol <sup>-1</sup>	194.91
Dichte $\delta$ [g/cm <sup>3</sup> ] (berechnet)	1.449
Absorptionskoeffizient $\mu$ /mm <sup>-1</sup>	3.013
F(000)	800.0
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge $\lambda$ /Å	0.71073
Temperatur T /K	100.0
Winkelbereich 2 $\Theta$ /°	3.866 - 53.662
Anzahl der Reflexe	12610
Zahl der unabhängigen Reflexe	1895 [R(int) = 0.0886]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1895 / 0 / 105
Gütefaktor (GooF)	1.086
R <sub>1</sub> (beobachtete Reflexe)	0.0351
wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.0866
Restelektronendichte (max/min) /e·Å <sup>-3</sup>	0.34 / -0.88



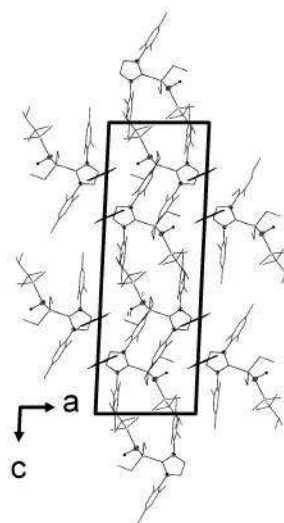
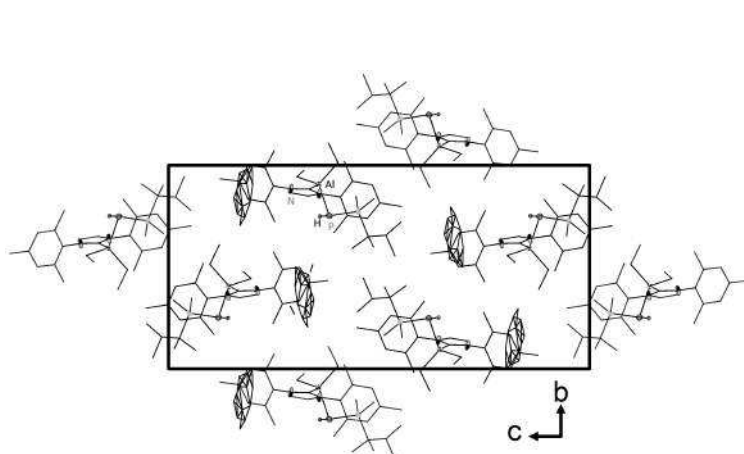
### 7.3.15 [(IMes)Et<sub>2</sub>AlPHSi<sup>t</sup>BuPh<sub>2</sub>] (15)

Farbe, Habitus	Farblose Blöcke
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.129 x 0.141 x 0.19
Kristallsystem	Triklin
Formeleinheiten / Elementarzelle	2
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten /pm bzw. /°	a = 948.11(4) $\alpha = 99.4740(10)$ b = 1310.18(5) $\beta = 90.9370(10)$ c = 1739.30(7) $\gamma = 93.0260(10)$
Volumen /Å <sup>3</sup>	2127.42(15)
Summenformel	C <sub>41</sub> H <sub>54</sub> AlN <sub>2</sub> PSi,0.5(C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )
Molekulargewicht /g·mol <sup>-1</sup>	706.97
Dichte $\delta$ [g/cm <sup>3</sup> ] (berechnet)	1.104
Absorptionskoeffizient $\mu$ /mm <sup>-1</sup>	0.144
F(000)	762.0
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge $\lambda$ /Å	0.71073
Temperatur T /K	100.0
Winkelbereich 2 $\theta$ /°	4.304 - 56.748
Anzahl der Reflexe	51809
Zahl der unabhängigen Reflexe	10601      [R(int) = 0.0412]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	10601 / 0 / 689
Gütefaktor (GooF)	1.029
R <sub>1</sub> (beobachtete Reflexe)	0.0872
wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.2886
Restelektronendichte (max/min) /e·Å <sup>-3</sup>	2.77 / -0.55



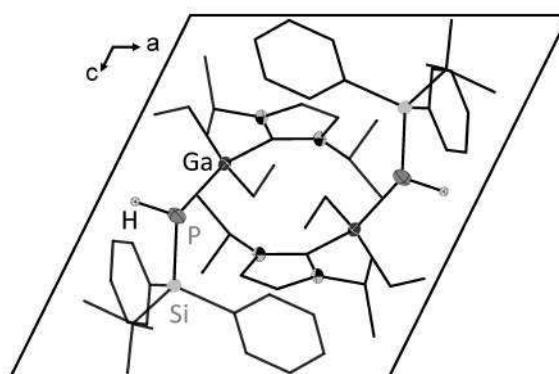
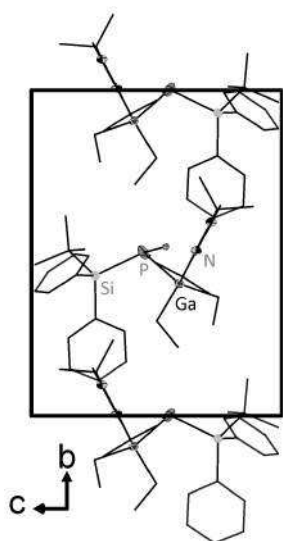
7.3.16 [(IMes)Et<sub>2</sub>AlPHSiMe<sub>2</sub>Thex]<sub>2</sub> (16)

Farbe, Habitus	Farblose Blöcke
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.148 x 0.228 x 0.594
Kristallsystem	Monoklin
Formeleinheiten / Elementarzelle	4
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Zellkonstanten /pm bzw. /°	<i>a</i> = 1001.8(2) $\alpha$ = 90 <i>b</i> = 1406.9(3) $\beta$ = 92.675(9) <i>c</i> = 2913.7(6) $\gamma$ = 90
Volumen /Å <sup>3</sup>	4102.1(15)
Summenformel	C <sub>33</sub> H <sub>54</sub> AlN <sub>2</sub> PSi, C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
Molekulargewicht /g·mol <sup>-1</sup>	564.85
Dichte $\delta$ [g/cm <sup>3</sup> ] (berechnet)	1.059
Absorptionskoeffizient $\mu$ /mm <sup>-1</sup>	0.145
F(000) 1426.0	
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge $\lambda$ /Å	0.71073
Temperatur T /K	100.0
Winkelbereich 2 $\theta$ /°	4.026 - 54.194
Anzahl der Reflexe	25897
Zahl der unabhängigen Reflexe	8975      [R(int) = 0.0412]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	8975 / 0 / 466
Gütefaktor (GooF)	1.042
<i>R</i> <sub>1</sub> (beobachtete Reflexe)	0.0741
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.2143
Restelektronendichte (max/min) /e·Å <sup>-3</sup>	1.54 / -0.47



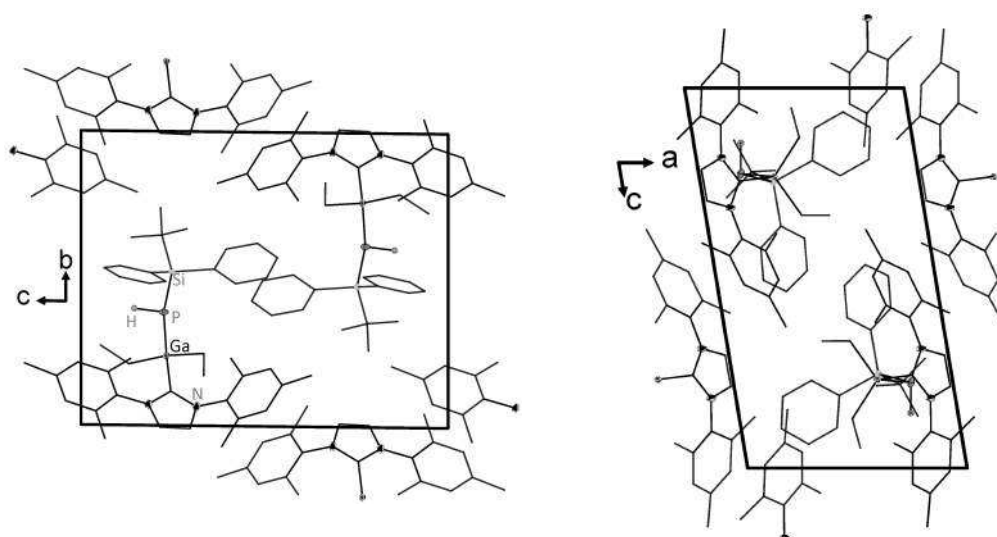
### 7.3.17 [(IPr)Et<sub>2</sub>GaPHSi*t*BuPh<sub>2</sub>] (17)

Farbe, Habitus	Farblose Blöcke
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.198 x 0.274 x 0.445
Kristallsystem	Monoklin
Formeleinheiten / Elementarzelle	2
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
Zellkonstanten /pm bzw. /°	<i>a</i> = 1084.93(4) $\alpha$ = 90 <i>b</i> = 1353.76(5) $\beta$ = 90.9370(10) <i>c</i> = 1159.28(4) $\gamma$ = 90
Volumen /Å <sup>3</sup>	1524.18(10)
Summenformel	C <sub>29</sub> H <sub>46</sub> GaN <sub>2</sub> PSi
Molekulargewicht /g·mol <sup>-1</sup>	551.46
Dichte $\delta$ [g/cm <sup>3</sup> ] (berechnet)	1.202
Absorptionskoeffizient $\mu$ /mm <sup>-1</sup>	1.013
F(000)	588.0
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge $\lambda$ /Å	0.71073
Temperatur T /K	100.0
Winkelbereich 2 $\theta$ /°	4.946 - 50.604
Anzahl der Reflexe	16651
Zahl der unabhängigen Reflexe	5474      [R(int) = 0.0231]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5474 / 1 / 321
Gütefaktor (GooF)	1.083
<i>R</i> <sub>1</sub> (beobachtete Reflexe)	0.0255
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.0690
Restelektronendichte (max/min) /e·Å <sup>-3</sup>	0.99 / -0.31



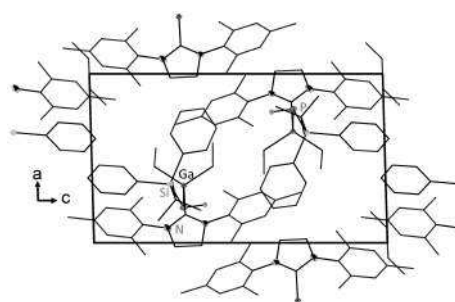
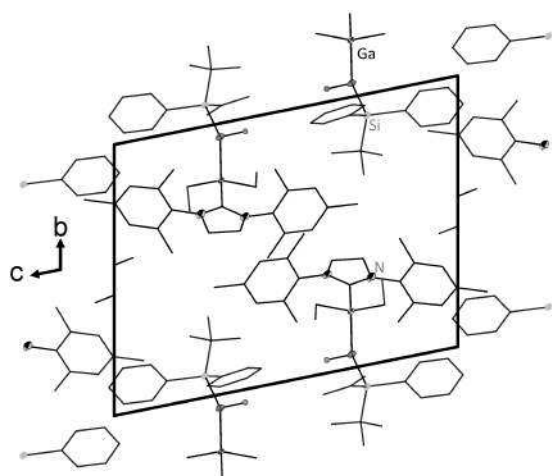
7.3.18 [(IMes)Et<sub>2</sub>GaPHSi<sup>t</sup>BuPh<sub>2</sub>] (18)

Farbe, Habitus	Farblose Blöcke
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.156 x 0.179 x 0.286
Kristallsystem	Triklin
Formeleinheiten / Elementarzelle	2
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten /pm bzw. /°	a = 925.00(4) $\alpha$ = 89.149(2) b = 1285.80(7) $\beta$ = 80.573(2) c = 1628.80(8) $\gamma$ = 88.555(2)
Volumen /Å <sup>3</sup>	1910.36(16)
Summenformel	C <sub>41</sub> H <sub>54</sub> GaN <sub>2</sub> PSi
Molekulargewicht /g·mol <sup>-1</sup>	703.64
Dichte $\delta$ [g/cm <sup>3</sup> ] (berechnet)	1.223
Absorptionskoeffizient $\mu$ /mm <sup>-1</sup>	0.823
F(000)	748.0
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge $\lambda$ /Å	0.71073
Temperatur T /K	100.0
Winkelbereich 2 $\theta$ /°	4.036 - 56.762
Anzahl der Reflexe	84208
Zahl der unabhängigen Reflexe	9549      [R(int) = 0.0690]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	9549 / 0 / 447
Gütefaktor (GooF)	1.087
R <sub>1</sub> (beobachtete Reflexe)	0.0327
wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.0850
Restelektronendichte (max/min) /e·Å <sup>-3</sup>	0.48 / -0.32



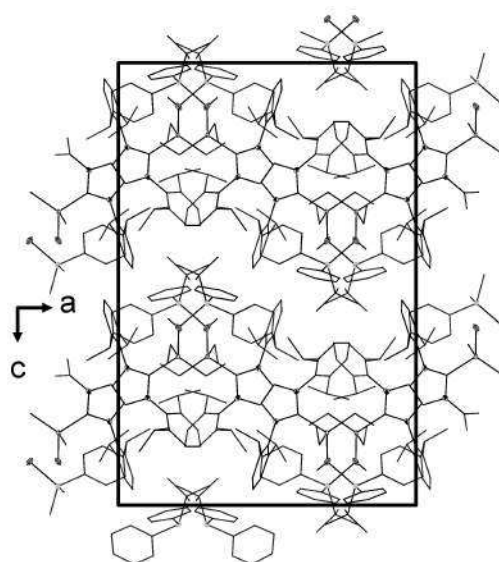
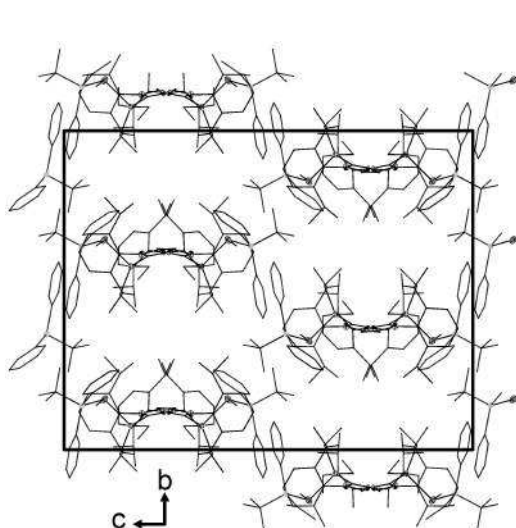
### 7.3.19 [(SIMes)Et<sub>2</sub>GaPHSi*t*BuPh<sub>2</sub>] (19)

Farbe, Habitus	Farblose Nadeln
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.064 x 0.113 x 0.479
Kristallsystem	Triklin
Formeleinheiten / Elementarzelle	2
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten /pm bzw. /°	a = 961.32(4) $\alpha$ = 101.287(2) b = 1316.75(6) $\beta$ = 91.062(2) c = 1699.48(7) $\gamma$ = 92.710(2)
Volumen /Å <sup>3</sup>	2106.42(16)
Summenformel	C <sub>41</sub> H <sub>56</sub> GaN <sub>2</sub> PSi,0.5(C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>
Molekulargewicht /g·mol <sup>-1</sup>	739.69
Dichte $\delta$ [g/cm <sup>3</sup> ] (berechnet)	1.166
Absorptionskoeffizient $\mu$ /mm <sup>-1</sup>	0.751
F(000)	748.0
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge $\lambda$ /Å	0.71073
Temperatur T /K	100.0
Winkelbereich 2 $\theta$ /°	4.358 - 50.612
Anzahl der Reflexe	70664
Zahl der unabhängigen Reflexe	7676      [R(int) = 0.0536]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	7676 / 0 / 439
Gütefaktor (GooF)	1.100
R <sub>1</sub> (beobachtete Reflexe)	0.0462
wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.1286
Restelektronendichte (max/min) /e·Å <sup>-3</sup>	1.64 / -1.08



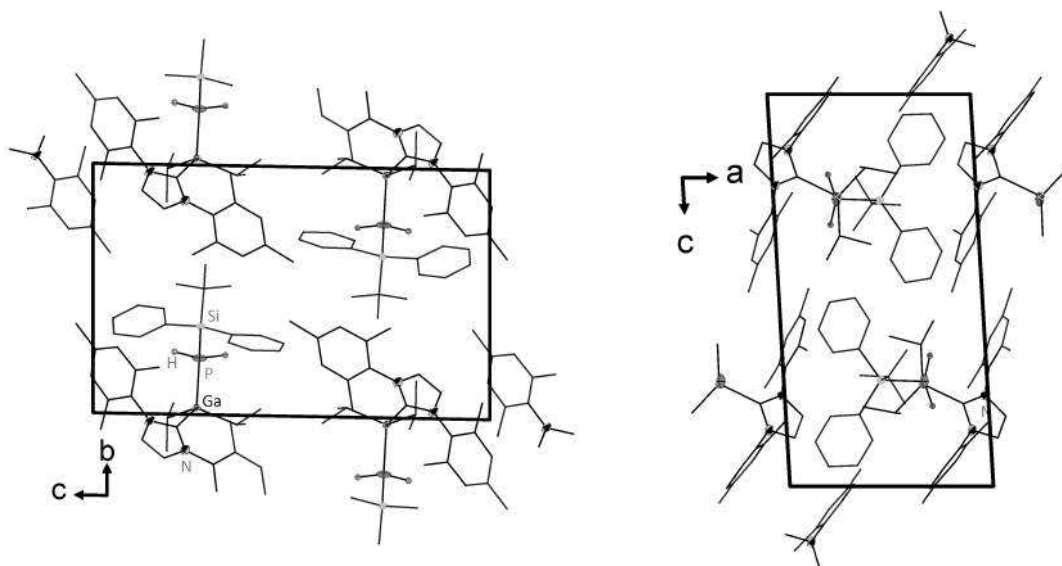
7.3.20 [(IDipp)Et<sub>2</sub>GaPHSi<sub>t</sub>BuPh<sub>2</sub>] (20)

Farbe, Habitus	Farblose Nadeln
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.067 x 0.096 x 0.336
Kristallsystem	Orthorhombisch
Formeleinheiten / Elementarzelle	8
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Zellkonstanten /pm bzw. /°	a = 1737.51(4) $\alpha = 90$ b = 2021.84(5) $\beta = 90$ c = 2583.80(6) $\gamma = 90$
Volumen /Å <sup>3</sup>	9076.8(4)
Summenformel	C <sub>47</sub> H <sub>66</sub> GaN <sub>2</sub> PSi
Molekulargewicht /g·mol <sup>-1</sup>	787.84
Dichte $\delta$ [g/cm <sup>3</sup> ] (berechnet)	1.153
Absorptionskoeffizient $\mu$ /mm <sup>-1</sup>	0.700
F(000)	3376.0
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge $\lambda$ /Å	0.71073
Temperatur T /K	100.0
Winkelbereich 2 $\theta$ /°	4.416 - 50.624
Anzahl der Reflexe	59344
Zahl der unabhängigen Reflexe	8249      [R(int) = 0.0513]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	8249 / 0 / 486
Gütefaktor (GooF)	1.010
R <sub>1</sub> (beobachtete Reflexe)	0.0304
wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.0760
Restelektronendichte (max/min) /e·Å <sup>-3</sup>	0.41 / -0.29



### 7.3.21 [(IMes)*i*Pr<sub>2</sub>GaPHSi*t*BuPh<sub>2</sub>] (21)

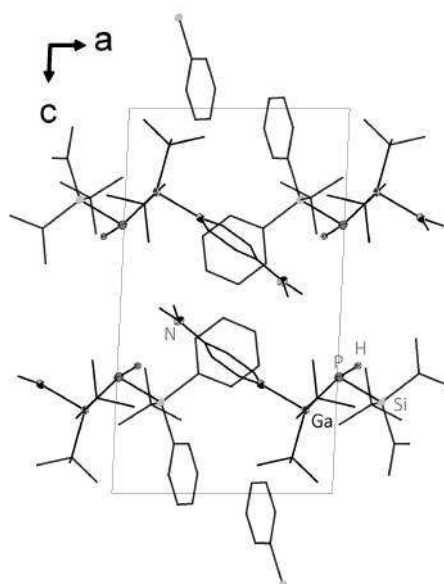
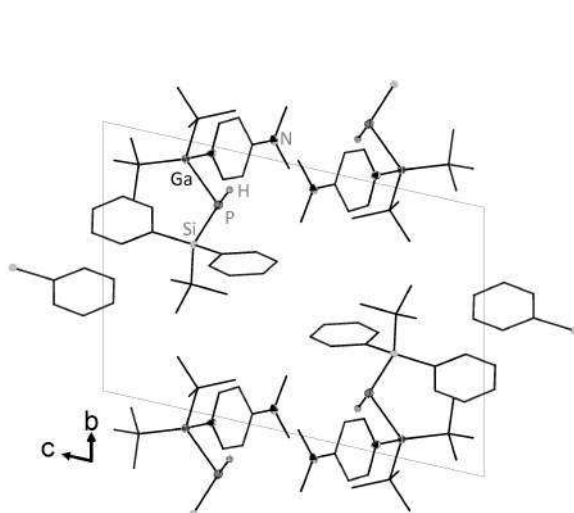
Farbe, Habitus	Farblose Blöcke
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.1 x 0.15 x 0.2
Kristallsystem	Triklin
Formeleinheiten / Elementarzelle	2
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten /pm bzw. /°	a = 975.24(7) $\alpha = 88.034(2)$ b = 1184.44(8) $\beta = 86.253(2)$ c = 1824.71(13) $\gamma = 74.936(2)$
Volumen /Å <sup>3</sup>	2030.6(2)
Summenformel	C <sub>43</sub> H <sub>58</sub> GaN <sub>2</sub> PSi
Molekulargewicht /g·mol <sup>-1</sup>	731.73
Dichte $\delta$ [g/cm <sup>3</sup> ] (berechnet)	1.198
Absorptionskoeffizient $\mu$ /mm <sup>-1</sup>	0.777
F(000)	782.0
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge $\lambda$ /Å	0.71073
Temperatur T /K	100.0
Winkelbereich 2 $\theta$ /°	4.332 - 54.218
Anzahl der Reflexe	33508
Zahl der unabhängigen Reflexe	8913      [R(int) = 0.0564]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	8913 / 0 / 454
Gütefaktor (GooF)	1.017
R <sub>1</sub> (beobachtete Reflexe)	0.0456
wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.0881
Restelektronendichte (max/min) /e·Å <sup>-3</sup>	0.49 / -0.46





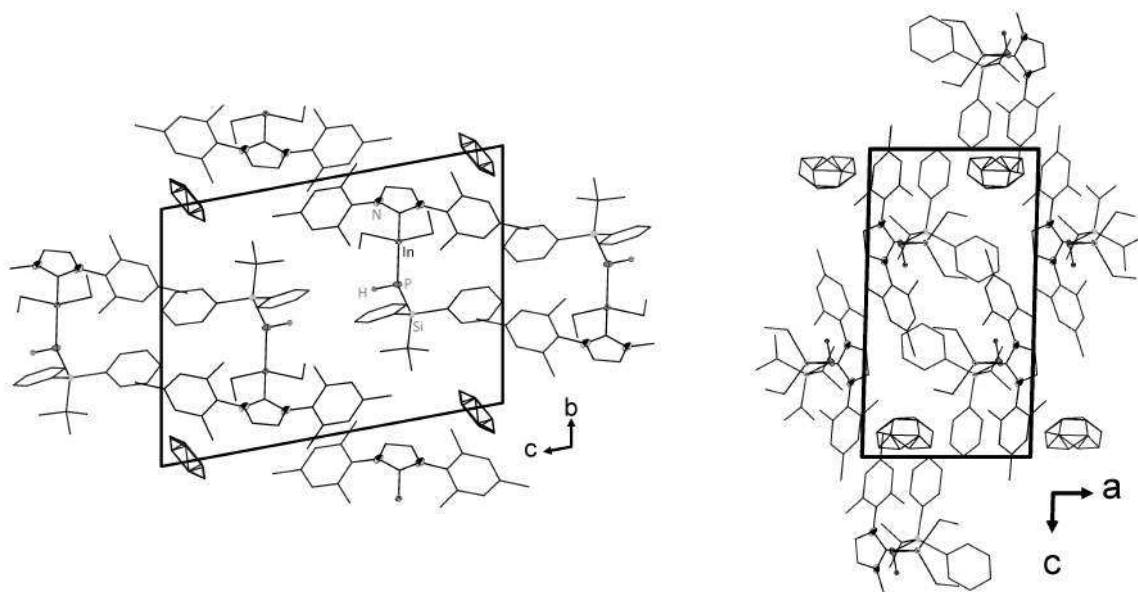
7.3.22 [(DMAP)*t*Bu<sub>2</sub>GaPHSi*t*BuPh<sub>2</sub>] (22)

Farbe, Habitus	Farblose Nadeln
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.046 x 0.287 x 0.314
Kristallsystem	Triklin
Formeleinheiten / Elementarzelle	2
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten /pm bzw. /°	a = 942.40(9) $\alpha$ = 77.356(3) b = 1162.90(13) $\beta$ = 87.923(3) c = 1576.20(16) $\gamma$ = 69.099(3)
Volumen /Å <sup>3</sup>	1572.9(3)
Summenformel	C <sub>31</sub> H <sub>48</sub> GaN <sub>2</sub> PSi
Molekulargewicht /g·mol <sup>-1</sup>	577.52
Dichte $\delta$ [g/cm <sup>3</sup> ] (berechnet)	1.219
Absorptionskoeffizient $\mu$ /mm <sup>-1</sup>	0.985
F(000)	616.0
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge $\lambda$ /Å	0.71073
Temperatur T /K	100.0
Winkelbereich 2 $\theta$ /°	4.632 - 50.678
Anzahl der Reflexe	17196
Zahl der unabhängigen Reflexe	5720    [R(int) = 0.0719]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5720 / 0 / 340
Gütefaktor (GooF)	1.014
R <sub>1</sub> (beobachtete Reflexe)	0.0396
wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.0804
Restelektronendichte (max/min) /e·Å <sup>-3</sup>	0.55 / -0.30



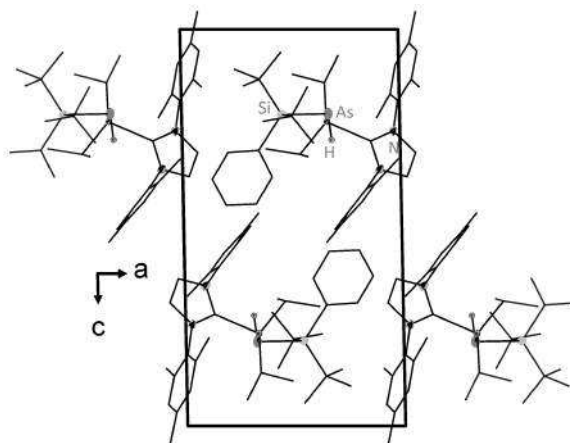
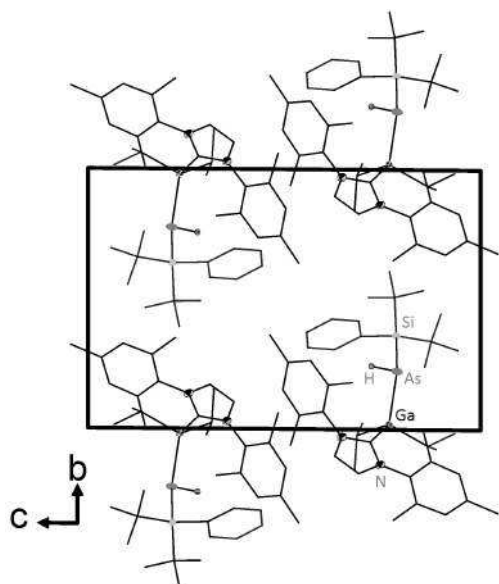
### 7.3.23 [(IMes)Et<sub>2</sub>InPHSi*t*BuPh<sub>2</sub>] (23)

Farbe, Habitus	Farblose Blöcke
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.134 x 0.211 x 0.247
Kristallsystem	Triklin
Formeleinheiten / Elementarzelle	2
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten /pm bzw. /°	a = 953.84(3) $\alpha = 100.4887(14)$ b = 1314.50(5) $\beta = 91.0975(12)$ c = 1773.51(6) $\gamma = 92.2681(12)$
Volumen /Å <sup>3</sup>	2184.01(13)
Summenformel	C <sub>41</sub> H <sub>54</sub> InN <sub>2</sub> PSi, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
Molekulargewicht /g·mol <sup>-1</sup>	826.85
Dichte $\delta$ [g/cm <sup>3</sup> ] (berechnet)	1.257
Absorptionskoeffizient $\mu$ /mm <sup>-1</sup>	0.638
F(000)	868.0
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge $\lambda$ /Å	0.71073
Temperatur T /K	100.0
Winkelbereich 2 $\theta$ /°	4.674 - 55.900
Anzahl der Reflexe	62375
Zahl der unabhängigen Reflexe	10474      [R(int) = 0.0312]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	10474 / 0 / 527
Gütefaktor (GooF)	1.074
R <sub>1</sub> (beobachtete Reflexe)	0.0222
wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.0548
Restelektronendichte (max/min) /e·Å <sup>-3</sup>	0.37 / -0.21



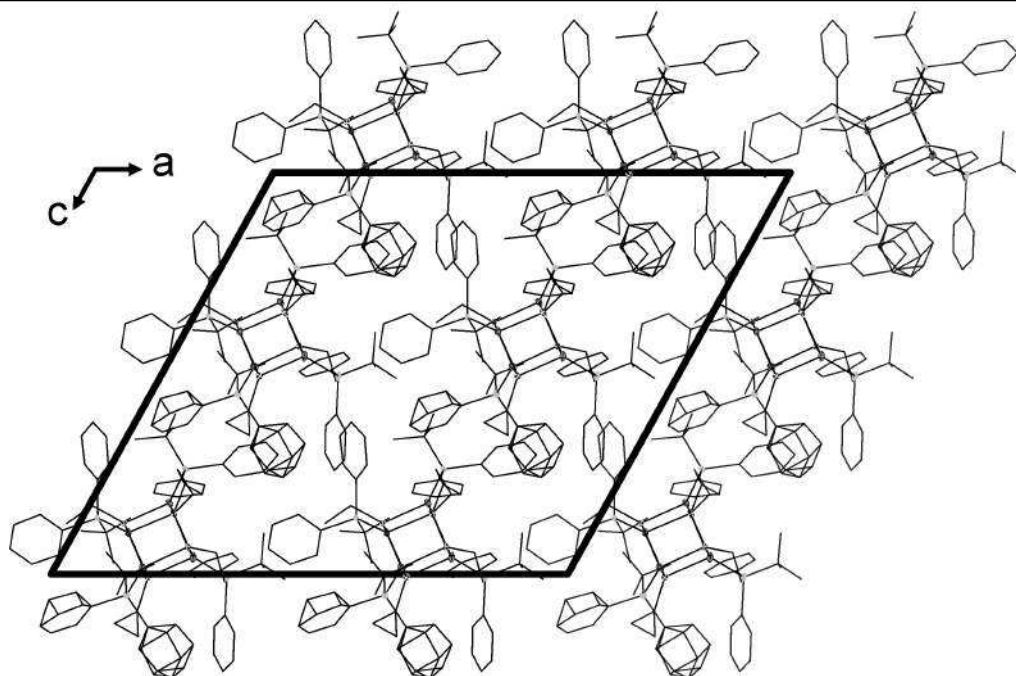
7.3.24 [(IMes)*i*Pr<sub>2</sub>GaAsHSiBu<sub>2</sub>Ph] (24)

Farbe, Habitus	Farblose Blöcke
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.056 x 0.155 x 0.378
Kristallsystem	Triklin
Formeleinheiten / Elementarzelle	2
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellkonstanten /pm bzw. /°	a = 994.22(6) $\alpha$ = 89.265(2) b = 1197.64(7) $\beta$ = 88.708(2) c = 1756.09(10) $\gamma$ = 76.181(2)
Volumen /Å <sup>3</sup>	2029.9(2)
Summenformel	C <sub>41</sub> H <sub>62</sub> AsGaN <sub>2</sub> Si
Molekulargewicht /g·mol <sup>-1</sup>	755.65
Dichte $\delta$ [g/cm <sup>3</sup> ] (berechnet)	1.236
Absorptionskoeffizient $\mu$ /mm <sup>-1</sup>	1.545
F(000)	800.0
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge $\lambda$ /Å	0.71073
Temperatur T /K	100.0
Winkelbereich 2 $\theta$ /°	4.640 - 54.374
Anzahl der Reflexe	52034
Zahl der unabhängigen Reflexe	9033      [R(int) = 0.0523]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	9033 / 0 / 435
Gütefaktor (GooF)	1.035
R <sub>1</sub> (beobachtete Reflexe)	0.0297
wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.0679
Restelektronendichte (max/min) /e·Å <sup>-3</sup>	0.77 / -0.53



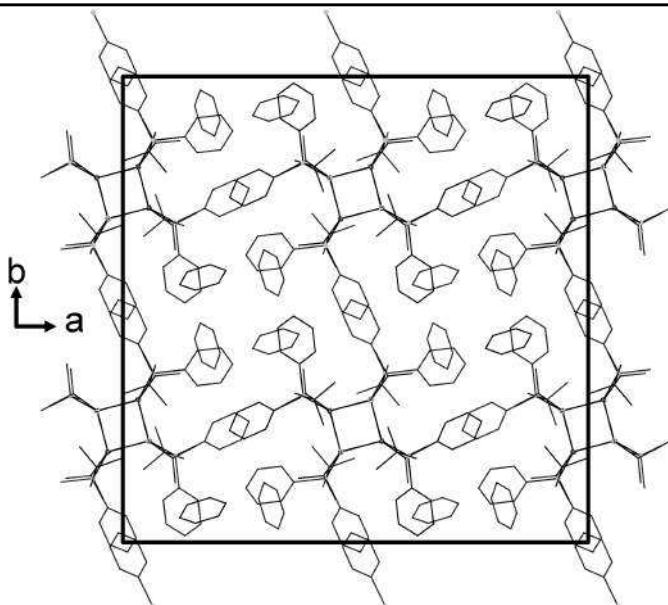
### 7.3.25 [EtGaPSi<sup>t</sup>BuPh<sub>2</sub>]<sub>4</sub> (25)

Farbe, Habitus	Farblose Plättchen
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.024 x 0.045 x 0.215
Kristallsystem	Monoklin
Formeleinheiten / Elementarzelle	4
Raumgruppe	Cc
Zellkonstanten /pm bzw. /°	a = 2534.0(3)      α = 90 b = 1450.21(18)    β = 119.035(3) c = 2250.3(4)      γ = 90
Volumen /Å <sup>3</sup>	7230.4(17)
Summenformel	C <sub>72</sub> H <sub>95</sub> Ga <sub>4</sub> P <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>
Molekulargewicht /g·mol <sup>-1</sup>	1475.59
Dichte δ [g/cm <sup>3</sup> ] (berechnet)	1.356
Absorptionskoeffizient μ /mm <sup>-1</sup>	1.669
F(000)	3068.0
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge λ /Å	0.71073
Temperatur T /K	100.0
Winkelbereich 2θ /°	3.986 - 54.350
Anzahl der Reflexe	39584
Zahl der unabhängigen Reflexe	15269      [R(int) = 0.1446]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	15269 / 2 / 459
Gütefaktor (GooF)	1.072
R <sub>1</sub> (beobachtete Reflexe)	0.0793
wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.1546
Restelektronendichte (max/min) /e·Å <sup>-3</sup>	0.83 / -0.91



7.3.26 [*i*PrGaPSi*t*BuPh<sub>2</sub>]<sub>4</sub> (26)

Farbe, Habitus	Farblose Blöcke
Kristallgröße /mm <sup>3</sup>	0.086 x 0.103 x 0.454
Kristallsystem	Tetragonal
Formeleinheiten / Elementarzelle	4
Raumgruppe	<i>I</i> 4 <sub>1</sub> / <i>a</i>
Zellkonstanten /pm bzw. /°	a = 2662.77(14)      α = 90 b = 2662.77(14)      β = 90 c = 1342.19(19)      γ = 90
Volumen /Å <sup>3</sup>	9516.6(17)
Summenformel	C <sub>76</sub> H <sub>104</sub> Ga <sub>4</sub> P <sub>4</sub> Si <sub>4</sub> ,4(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )
Molekulargewicht /g·mol <sup>-1</sup>	1845.14
Dichte δ [g/cm <sup>3</sup> ] (berechnet)	1.288
Absorptionskoeffizient μ /mm <sup>-1</sup>	1.282
F(000)	3872.0
Diffraktometertyp	Bruker D8 Quest
Wellenlänge λ /Å	0.71073
Temperatur T /K	100.0
Winkelbereich 2θ /°	4.326 - 54.312
Anzahl der Reflexe	58137
Zahl der unabhängigen Reflexe	5265      [R(int) = 0.0990]
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5265 / 0 / 258
Gütefaktor (GooF)	1.047
R <sub>1</sub> (beobachtete Reflexe)	0.0294
wR <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.0642
Restelektronendichte (max/min) /e·Å <sup>-3</sup>	0.39 / -0.27





---

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] C. Downs, T. E. Vandervelde, *Sensors (Switzerland)* **2013**, 13(4), 5054–5098.
- [2] R. L. Wells, A. T. McPhail, M. F. Self, J. A. Laske, *Organometallics* **1993**, 12(8), 3333–3339.
- [3] C. Von Hänisch, F. Weigend, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2002**, 628(2), 389–393.
- [4] C. von Hänisch, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2003**, 629(9), 1496–1500.
- [5] U. Dembowski, H. W. Roesky, E. Pohl, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1992**, 611(5), 92–94.
- [6] *TURBOMOLE V6.6*, TURBOMOLE GmbH, **2007**.
- [7] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33(12), 8822–8824.
- [8] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38(6), 3098–3100.
- [9] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100(8), 5829–5835.
- [10] M. G. Voronkov, *Russ. J. Appl. Chem.* **2007**, 80(12), 2190–2196.
- [11] K. P. O'Donnell, X. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 58(25), 2924–2926.
- [12] M. Schultz, *Infrared Phys.* **1964**, 4(2), 93–112.
- [13] Y. Cui, X. Duan, J. Hu, C. M. Lieber, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104(22), 5213–5216.
- [14] R. Braunstein, *Phys. Rev.* **1955**, 99(6), 1892–1893.
- [15] J. W. ALLEN, *Nature* **1960**, 187(4735), 403–405.
- [16] B. Gil, *III-Nitride Semiconductors and their Modern Devices*, Oxford University Press, Oxford, **2013**.

- [17] D. V. Shenai-Khatkhate, R. J. Goyette, R. L. DiCarlo Jr., G. Dripps, *J. Cryst. Growth* **2004**, 272(1-4), 816–821.
- [18] A. H. Cowley, R. a. Jones, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1989**, 28(9), 1208–1215.
- [19] M. A. Malik, P. O'Brien, *III–V and Related Semiconductor Materials, in: The Group 13 Metals Aluminium, Gallium, Indium and Thallium: Chemical Patterns and Peculiarities*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, **2011**, S. 612–653.
- [20] M. Veith, *Chem. Rev.* **1990**, 90(1), 3–16.
- [21] A. C. Jones, P. O'Brien, *CVD of Compound Semiconductors*, **1997**, S. 1–312.
- [22] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, 49(1), 46–76.
- [23] G. C. Welch, R. R. San Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, 314(5802), 1124–1126.
- [24] G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129(7), 1880–1881.
- [25] D. W. Stephan, S. Greenberg, T. W. Graham, P. Chase, J. J. Hastie, S. J. Geier, J. M. Farrell, C. C. Brown, Z. M. Heiden, G. C. Welch, M. Ullrich, *Inorg. Chem.* **2011**, 50(24), 12338–12348.
- [26] P. Spies, S. Schwendemann, S. Lange, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Angew. Chemie* **2008**, 120(39), 7654–7657.
- [27] G. Ménard, T. M. Gilbert, J. a. Hatnean, A. Kraft, I. Krossing, D. W. Stephan, *Organometallics* **2013**, 32(15), 4416–4422.
- [28] M. Sajid, A. Klose, B. Birkmann, L. Liang, B. Schirmer, T. Wiegand, H. Eckert, A. J. Lough, R. Fröhlich, C. G. Daniliuc, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Sci.* **2013**.
- [29] F. H. Stephens, V. Pons, R. Tom Baker, *Dalton Trans.* **2007**, (25), 2613–2626.
- [30] H. Dorn, R. A. Singh, J. A. Massey, A. J. Lough, I. Manners, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **1999**, 38(22), 3321–3323.
- [31] Y. Kumashiro, *J. Mater. Res.* **1990**, 5(12), 2933–2947.
- [32] V. Shatunov, A. Korlyukov, A. Lebedev, V. Sheludyakov, B. Kozyrkin, V. Orlov, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696(10), 2238–2251.



- [33] C. Pitt, A. Purdy, K. Higa, *Organometallics* **1986**, 5(6), 1266–1268.
- [34] R. L. Wells, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 112, 273–291.
- [35] M. Matar, A. Kuczkowski, U. Keßler, S. Schulz, U. Flörke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, (17), 2472–2476.
- [36] F. Thomas, S. Schulz, M. Nieger, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2002**, 628, 235–242.
- [37] M. A. Petrie, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1993**, (11), 1737.
- [38] G. E. Coates, J. Graham, *J. Chem. Soc.* **1963**, 233.
- [39] O. T. Beachley, G. E. Coates, *J. Chem. Soc.* **1965**, 3241.
- [40] F. Maury, G. Constant, *Polyhedron* **1984**, 3(5), 581–584.
- [41] C. von Hänisch, B. Rolli, *Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem.* **2004**, 179, 749–757.
- [42] C. von Hänisch, B. Rolli, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2002**, 628, 2255–2258.
- [43] A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, J. L. Atwood, S. G. Bott, *Angew. Chemie* **1990**, 102(12), 1504–1505.
- [44] M. Driess, S. Kuntz, K. Merz, H. Pritzkow, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4(9), 1628–1632.
- [45] M. Bodensteiner, U. Vogel, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, 48, 4629–4633.
- [46] M. Bodensteiner, A. Y. Timoshkin, E. V. Peresyphkina, U. Vogel, M. Scheer, *Chem. - A Eur. J.* **2013**, 19(3), 957–963.
- [47] D. Schuchmann, S. Schulz, U. Flörke, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2007**, 63(6), m1606–m1606.
- [48] J. F. Janik, E. N. Duesler, W. F. McNamara, M. Westerhausen, R. T. Paine, *Organometallics* **1989**, 8(2), 506–514.
- [49] C. von Hänisch, S. Traut, S. Stahl, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2007**, 633(13-14), 2199–2204.
- [50] W. E. Buhro, *Polyhedron* **1994**, 13(8), 1131–1148.
- [51] R. L. Wells, S. R. Aubuchon, M. S. Lube, P. S. White, *Main Gr. Chem.* **1995**, 1(1), 81–88.

- [52] D. Wiedmann, H.-D. Hausen, J. Weidlein, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1995**, 621(8), 1351–1357.
- [53] R. L. Wells, R. A. Baldwin, P. S. White, W. T. Pennington, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1996**, 15(1), 91–97.
- [54] S. R. Aubuchon, A. T. McPhail, R. L. Wells, J. A. Giambra, J. R. Bowser, *Chem. Mater.* **1994**, 6(1), 82–86.
- [55] R. L. Wells, M. F. Self, A. T. McPhail, S. R. Aubuchon, R. C. Woudenberg, J. P. Jasinski, *Organometallics* **1993**, 12(7), 2832–2834.
- [56] S. T. Barry, S. Belhumeur, D. S. Richeson, *Organometallics* **1997**, 16(16), 3588–3592.
- [57] R. D. Culp, A. H. Cowley, A. Decken, R. A. Jones, M. R. Bond, L. M. Mokry, C. J. Carrano, *Inorg. Chem.* **1997**, 36(23), 5165–5172.
- [58] M. A. Banks, O. T. Beachley, L. A. Buttrey, M. R. Churchill, J. C. Fettingner, *Organometallics* **1991**, 10(6), 1901–1906.
- [59] C. von Hänisch, S. Stahl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, 45(14), 2302–2305.
- [60] F. Cheng, K. George, A. L. Hector, M. Jura, A. Kroner, W. Levason, J. Nesbitt, G. Reid, D. C. Smith, J. W. Wilson, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 5217–5222.
- [61] G. G. Briand, A. Decken, D. A. Knackstedt, C. D. Martin, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2011**, 67(11), m1578–m1578.
- [62] K. A. Aitchison, J. Julius Backer-Dirks, D. C. Bradley, M. M. Faktor, D. M. Frigo, M. B. Hursthouse, B. Hussain, R. L. Short, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 366(1-2), 11–23.
- [63] T. J. Trentler, S. C. Goel, K. M. Hickman, A. M. Viano, M. Y. Chiang, A. M. Beatty, P. C. Gibbons, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119(9), 2172–2181.
- [64] C. Banerjee, D. L. Hughes, M. Bochmann, T. Nann, *Dalt. Trans.* **2012**, 41(24), 7244.
- [65] A. Singhal, V. K. Jain, S. Kannan, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 449(1-2), 85–94.
- [66] R. J. Jouet, R. L. Wells, A. L. Rheingold, C. D. Incarvito, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 601, 191–198.
- [67] R. L. Wells, A. T. McPhail, A. Alvanipour, *Polyhedron* **1992**, 11(7), 839–844.

- [68] R. L. Wells, J. W. Pasterczyk, A. T. McPhail, J. D. Johansen, A. Alvanipour, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 407(1), 17–30.
- [69] R. L. Wells, A. T. McPhail, T. M. Speer, *Organometallics* **1992**, 11(2), 960–963.
- [70] R. L. Wells, E. E. Foos, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap, L. M. Liable-Sands, P. S. White, *Organometallics* **1998**, 17(13), 2869–2875.
- [71] A. Dashti-Mommertz, B. Neumüller, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1999**, 625(6), 954–960.
- [72] E. E. Foos, R. J. Jouet, R. L. Wells, A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 582(1), 45–52.
- [73] M. A. Malik, P. O'Brien, M. Helliwell, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15(14), 1463.
- [74] S. Schulz, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 215, 1–37.
- [75] R. A. Baldwin, E. E. Foos, R. L. Wells, P. S. White, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1996**, 15, 5035–5038.
- [76] F. Thomas, S. Schulz, M. Nieger, *Organometallics* **2002**, 21(13), 2793–2795.
- [77] S. Schulz, A. Kuczkowski, M. Nieger, *Notes* **2000**, (7), 699–702.
- [78] E. E. Foos, R. J. Jouet, R. L. Wells, P. S. White, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 598(1), 182–186.
- [79] R. L. Wells, E. E. Foos, P. S. White, A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, *Organometallics* **1997**, 16(22), 4771–4775.
- [80] S. Schulz, M. Nieger, *Angew. Chemie* **1999**, 111(7), 1020–1021.
- [81] F. Thomas, S. Schulz, H. Mansikkamäki, M. Nieger, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2003**, 42(45), 5641–5644.
- [82] D. J. Grant, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110(47), 12955–12962.
- [83] R. T. Paine, H. Nöth, *Chem. Rev.* **1995**, 95(2), 343–379.
- [84] J. A. Bailey, P. G. Pringle, *Coord. Chem. Rev.* **2015**.
- [85] K.-C. Schwan, A. Y. Timoskin, M. Zabel, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12(18), 4900–4908.

- [86] U. Vogel, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Angew. Chemie* **2001**, 113(23), 4541–4544.
- [87] U. Vogel, P. Hoemensch, K.-C. Schwan, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Chemistry* **2003**, 9(2), 515–519.
- [88] K. Knabel, I. Krossing, H. Nöth, H. Schwenk-Kircher, M. Schmidt-Amelunxen, T. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1095–1114.
- [89] S. Schulz, *Organometallics* **2000**, 19(13), 2640–2642.
- [90] F. Thomas, S. Schulz, M. Nieger, *Eur. J. Inorg. Chem* **2001**, 2001(1), 161–166.
- [91] F. Thomas, S. Schulz, M. Nieger, K. Nättinen, *Chem. - A Eur. J.* **2002**, 8(8), 1915–1924.
- [92] A. Kuczkowski, F. Thomas, S. Schulz, M. Nieger, *Organometallics* **2000**, 19(26), 5758–5762.
- [93] S. Schulz, M. Nieger, *J. Chem. Crystallogr.* **2011**, 41(3), 349–352.
- [94] C. Tessier-Youngs, C. Bueno, O. T. Beachley, M. R. Churchill, *Inorg. Chem.* **1983**, 22(7), 1054–1059.
- [95] O. T. Beachley, M. A. Banks, J. P. Kopasz, R. D. Rogers **1996**, 7333(4), 5170–5174.
- [96] R. J. Baker, C. Jones, D. P. Mills, D. M. Murphy, E. Hey-Hawkins, R. Wolf, *Dalton Trans.* **2006**, (1), 64–72.
- [97] C. G. Pitt, K. T. Higa, A. T. McPhail, R. L. Wells, *Inorg. Chem.* **1986**, 25(15), 2483–2484.
- [98] N. Alcock, I. Degnan, M. Wallbridge, H. Powell, M. McPartlin, G. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 361(2), C33–C36.
- [99] K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70(6), 2140–2145.
- [100] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, 214(4527), 1343–1344.
- [101] N. Wiberg, T. Blank, W. Kaim, B. Schwederski, G. Linti, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2000(7), 1475–1481.
- [102] N. Wiberg, T. Blank, K. Amelunxen, H. Nöth, J. Knizek, T. Haberer, W. Kaim, M. Wanner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2001(7), 1719–1727.
- [103] J. T. Snow, S. Murakami, S. Masamune, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25(38), 4191–4194.

- [104] T. Fukawa, V. Y. Lee, M. Nakamoto, A. Sekiguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126(38), 11758–11759.
- [105] M. Yoshifuji, M. Yoshifuji, I. Shima, I. Shima, N. Inamoto, N. Inamoto, K. Hirotsu, K. Hirotsu, T. Higuchi, T. Higuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103(15), 4587–4589.
- [106] A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1985**, (2), 383.
- [107] N. Tokitoh, Y. Arai, T. Sasamori, R. Okazaki, S. Nagase, H. Uekusa, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120(2), 433–434.
- [108] N. Tokitoh, *Science* (80-. ). **1997**, 277(5322), 78–80.
- [109] J. P. Malrieu, G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111(15), 5916–5921.
- [110] P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, 99(12), 3463–3504.
- [111] B. L. Kormos, C. J. Cramer, *Inorg. Chem.* **2003**, 42(21), 6691–6700.
- [112] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. - A Eur. J.* **2009**, 15(46), 12770–12779.
- [113] A. P. M. Robertson, G. R. Whittell, A. Staubitz, K. Lee, A. J. Lough, I. Manners, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 5279.
- [114] R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, 110(7), 3877–3923.
- [115] A. E. Nako, S. J. Gates, N. Schädel, A. J. P. White, M. R. Crimmin, *Chem. Commun.* **2014**, 50(67), 9536.
- [116] Z. Yang, P. Hao, X. Ma, H. W. Roesky, Y. Yang, J. Li, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2014**, 640(6), 1081–1085.
- [117] S. J. Geier, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2011**, 50(1), 336–344.
- [118] M. Kaaz, J. Bender, D. Förster, W. Frey, M. Nieger, D. Gudat, *Dalton Trans.* **2014**, 43(2), 680–9.
- [119] T. Habereeder, H. Nöth, R. T. Paine, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2007(27), 4298–4305.
- [120] T. Rotter, A. N. Kneifel, P. Mayer, M. Westerhausen, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, 8(9), 809–812.
- [121] D. A. Atwood, A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113(18), 7050–7052.

- [122] M. A. Petrie, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1992**, 31(20), 4038–4039.
- [123] W.-P. Leung, C. M. Y. Chan, B.-M. Wu, T. C. W. Mak, *Organometallics* **1996**, 15(24), 5179–5184.
- [124] G. Linti, W. Köstler, R. Frey, H. Schwenk, *Chem. Ber.* **1997**, 130(5), 663–668.
- [125] C. von Hänisch, O. Hampe, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2002**, 41(12), 2095.
- [126] K. T. Higa, C. George, *Organometallics* **1990**, 9(1), 275–277.
- [127] P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253(7-8), 862–892.
- [128] W. Kirmse, *Angew. Chemie* **2004**, 116(14), 1799–1801.
- [129] V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, 44, 5705–5709.
- [130] O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, 109(8), 3445–3478.
- [131] M. Iglesias, D. J. Beetstra, A. Stasch, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, S. J. Coles, K. J. Cavell, A. Dervisi, I. a. Fallis, *Organometallics* **2007**, 26(19), 4800–4809.
- [132] S. Saravanakumar, A. I. Oprea, M. K. Kindermann, P. G. Jones, J. Heinicke, *Chem. - A Eur. J.* **2006**, 12(11), 3143–3154.
- [133] D. M. Khramov, V. M. Lynch, C. W. Bielawski, *Organometallics* **2007**, 26(24), 6042–6049.
- [134] S. Wolf, H. Plenio, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694(9-10), 1487–1492.
- [135] A. Poater, F. Ragone, S. Giudice, C. Costabile, R. Dorta, S. P. Nolan, L. Cavallo, *Organometallics* **2008**, 27(12), 2679–2681.
- [136] A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, 22(21), 4322–4326.
- [137] H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, 46(6), 841.
- [138] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1976**, 77(3), 313–348.
- [139] R. A. Kelly, H. Clavier, S. Giudice, N. M. Scott, E. D. Stevens, J. Bordner, I. Samardjiev, C. D. Hoff, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2008**, 27(2), 202–210.

- [140] R. Kalescky, E. Kraka, D. Cremer, *Inorg. Chem.* **2014**, 53(1), 478–495.
- [141] J. Mathew, C. H. Suresh, *Inorg. Chem.* **2010**, 49(10), 4665–4669.
- [142] M. S. Sandford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123(27), 6543–6554.
- [143] E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, 46(16), 2768–2813.
- [144] M. Albrecht, R. H. Crabtree, J. Mata, E. Peris, *Chem. Commun.* **2001**, (1), 32–33.
- [145] M. Albrecht, J. R. Miecznikowski, A. Samuel, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2002**, 21(17), 3596–3604.
- [146] A. T. Normand, K. J. Cavell, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, (18), 2781–2800.
- [147] D. Enders, T. Balensiefer, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37(8), 534–541.
- [148] E. F. Connor, G. W. Nyce, M. Myers, A. Möck, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124(6), 914–915.
- [149] A. J. Boydston, K. A. Williams, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127(36), 12496–12497.
- [150] D. A. Medvetz, K. M. Hindi, M. J. Panzner, A. J. Ditto, Y. H. Yun, W. J. Youngs, *Met. Based. Drugs* **2008**, 2008, 384010.
- [151] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, P. von R Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, 321(5892), 1069–1071.
- [152] Y. Wang, B. Quillian, P. Wei, C. S. Wannere, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, P. V. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129(41), 12412–12413.
- [153] A. Sidiropoulos, C. Jones, A. Stasch, S. Klein, G. Frenking, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, 48(51), 9701–9704.
- [154] C. Jones, A. Sidiropoulos, N. Holzmann, G. Frenking, A. Stasch, *Chem. Commun.* **2012**, 48(79), 9855.
- [155] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer, P. V. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130(45), 14970–14971.
- [156] M. Y. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, R. J. Gilliard, P. Wei, B. J. Vaccaro, M. K. Johnson, H. F. Schaefer, P. V. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135(7), 2486–2488.

- [157] A. Jana, V. Huch, D. Scheschkewitz, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, 52(46), 12179–12182.
- [158] D. Geiß, M. I. Arz, M. Straßmann, G. Schnakenburg, A. C. Filippou, *Angew. Chemie* **2015**, 127(9), 2777–2782.
- [159] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, S. Merkel, J. Henn, D. Stalke, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, 48(31), 5683–5686.
- [160] A. C. Filippou, O. Chernov, G. Schnakenburg, *Silicon Chem.* **2009**, 2(3), 5687–5690.
- [161] A. C. Filippou, Y. N. Lebedev, O. Chernov, M. Straßmann, G. Schnakenburg, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, 52(27), 6974–6978.
- [162] A. M. Tondreau, Z. Benkő, J. R. Harmer, H. Grützmacher, *Chem. Sci.* **2014**, 5(4), 1545.
- [163] A. J. Arduengo, J. C. Calabrese, A. H. Cowley, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, B. Riegel, *Inorg. Chem.* **1997**, 36(10), 2151–2158.
- [164] T. W. Hudnall, J. P. Moerdyk, C. W. Bielawski, *Chem. Commun.* **2010**, 46(24), 4288.
- [165] G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, 316(5823), 439–441.
- [166] J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, 46(37), 7052–7055.
- [167] J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129(46), 14180–14181.
- [168] A. Higelin, S. Keller, C. Göhringer, C. Jones, I. Krossing, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, 52(18), 4941–4944.
- [169] S. J. Bonyhady, D. Collis, G. Frenking, N. Holzmann, C. Jones, A. Stasch, *Nat. Chem.* **2010**, 2(10), 865–869.
- [170] G. E. Ball, M. L. Cole, A. I. McKay, *Dalt. Trans.* **2012**, 41(3), 946–952.
- [171] A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, J. C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9724–9725.
- [172] N. Holzmann, A. Stasch, C. Jones, G. Frenking, *Chem. - A Eur. J.* **2011**, 17(48), 13517–13525.



- [173] J. a. B. Abdalla, I. M. Riddlestone, R. Tirfoin, N. Phillips, J. I. Bates, S. Aldridge, *Chem. Commun. (Camb)*. **2013**, 49(49), 5547–9.
- [174] B. Michelet, J.-R. Colard-Itté, G. Thiery, R. Guillot, C. Bour, V. Gandon, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 7401–7404.
- [175] T. K. Sen, S. C. Sau, A. Mukherjee, P. K. Hota, S. K. Mandal, B. Maity, D. Koley, *Dalton Trans.* **2013**, 42(39), 14253–60.
- [176] M. Wu, M. A. M. Gill, L. Yunpeng, L. Falivene, L. Yongxin, R. Ganguly, L. Cavallo, F. García, *Dalt. Trans.* **2015**, 3.
- [177] A.-L. Schmitt, G. Schnee, R. Welter, S. Dagorne, *Chem. Commun. (Camb)*. **2010**, 46(14), 2480–2482.
- [178] *ChemBioDraw Ultra 14.0*, CambridgeSoft Corporation, Massachusetts, **2014**.
- [179] K. Brandenburg, *Diamond 4.0*, Crystal Impact GbR, Bonn, **2015**.
- [180] C. Steffen, K. Thomas, U. Huniar, A. Hellweg, O. Rubner, A. Schroer, *J. Comput. Chem.* **2010**, 31, 2967–2970.
- [181] D. A. Atwood, A. H. Cowley, P. R. Harris, R. A. Jones, S. U. Koschmieder, C. M. Nunn, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 449(1-2), 61–67.
- [182] M. Westerhausen, T. Rotter, C. Pfaller, A. N. Kneifel, A. Schulz, *Inorganica Chim. Acta* **2005**, 358(14), 4253–4260.
- [183] A. M. Arif, B. L. Benac, A. H. Cowley, R. Geerts, R. A. Jones, K. B. Kidd, J. M. Power, S. T. Schwab, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1543(20), 1543–1545.
- [184] C. von Hänisch, S. Stahl, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692(13), 2780–2783.
- [185] S. Weinrich, H. Piotrowski, M. Vogt, A. Schulz, M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **2004**, 43(12), 3756–3762.
- [186] M. Kollwitz, J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 260(5-6), 639–646.
- [187] H. J. Bernstein, J. A. Pople, W. G. Schneider, *Can. J. Chem.* **1957**, 35(1), 67–83.
- [188] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1983**.

- [189] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7. Aufl., John Wiley & Sons, Inc., New York, **2005**.
- [190] A. Haaland, *Angew. Chemie* **2006**, 101(8), 1017–1032.
- [191] D. Himmel, I. Krossing, A. Schnepf, *Angew. Chemie* **2013**, 126(2), 378–382.
- [192] G. Frenking, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 6152–6158.
- [193] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter & Co., Berlin, **2007**.
- [194] R. J. Gmespie, *J. Chem. Educ.* **1970**, 47(1), 18.
- [195] A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, J. Ruiz, J. L. Atwood, S. G. Bott, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1990**, 29(10), 1150–1151.
- [196] C. von Hänisch, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2001**, 627(1), 68–72.
- [197] P. Henke, T. Pankewitz, W. Klopfer, F. Breher, H. Schnöckel, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, 48(43), 8141–8145.
- [198] S. A. Sangokoya, W. T. Pennington, G. H. Robinson, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 385(1), 23–31.
- [199] P. C. Andrews, M. G. Gardiner, C. L. Raston, V.-A. Tolhurst, *Inorganica Chim. Acta* **1997**, 259(1-2), 249–255.
- [200] S. G. Alexander, M. L. Cole, C. M. Forsyth, *Chem. - A Eur. J.* **2009**, 15(36), 9201–9214.
- [201] J. F. Janik, R. L. Wells, N. Carolina, P. S. White, C. Hill, *Inorg. Chem.* **1998**, 3(3), 3561–3566.
- [202] L. Perrin, E. Clot, O. Eisenstein, J. Loch, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **2001**, 40(6), 5806–5811.
- [203] R. Dorta, E. D. Stevens, N. M. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, C. D. Hoff, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2485–2495.
- [204] V. Gutmann, *Coord. Chem. Rev.* **1975**, 15(2-3), 207–237.
- [205] A. Kuczkowski, S. Schulz, M. Nieger, P. R. Schreiner, *Organometallics* **2002**, 21(7), 1408–1419.

- [206] Y. Zhang, G. M. Miyake, E. Y. X. Chen, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, 49(52), 10158–10162.
- [207] A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, S. D. Robertson, *Dalton Trans.* **2010**, 39(38), 9091–9099.
- [208] R. S. Ghadwal, H. W. Roesky, R. Herbst-Irmer, P. G. Jones, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2009**, 635(3), 431–433.
- [209] X.-W. Li, J. Su, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **1996**, (23), 2683.
- [210] D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, 28(6), 6458–6461.
- [211] S. Díez-González, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251(5-6), 874–883.
- [212] A. Poater, B. Cosenza, A. Correa, S. Giudice, F. Ragone, V. Scarano, L. Cavallo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009(13), 1759–1766.
- [213] P. De Frémont, N. M. Scott, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, 24(10), 2411–2418.
- [214] M. V. Baker, P. J. Barnard, S. J. Berners-Price, S. K. Brayshaw, J. L. Hickey, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690(24-25), 5625–5635.
- [215] R. Jothibas, H. V. Huynh, L. L. Koh, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693(3), 374–380.
- [216] G. Frenking, „Persönliche Mitteilung“.
- [217] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100(8), 5829–5835.
- [218] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97(1-4), 119–124.
- [219] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85(22), 3533–3539.
- [220] R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **1968**, 45(9), 581.
- [221] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85(22), 3533–3539.
- [222] M. L. Cole, S. K. Furfari, M. Kloth, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 2934–2940.
- [223] C. D. Abernethy, M. L. Cole, C. Jones, *Organometallics* **2000**, 19(23), 4852–4857.
- [224] M. D. Francis, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, C. Jones, N. A. Smithies, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1998**, 3(19), 3249–3254.

- [225] C. Jones, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, 17(10), 807–808.
- [226] J. L. Atwood, F. R. Bennett, F. M. Elms, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, K. D. Robinson, D. J. Young, *Inorg. Chem.* **1992**, 31(13), 2673–2674.
- [227] S. Marchant, C. Y. Tang, A. J. Downs, T. M. Greene, H.-J. Himmel, S. Parsons, *Dalton Trans.* **2005**, (20), 3281–3290.
- [228] J. L. Atwood, S. G. Bott, F. M. Elms, C. Jones, C. L. Raston, *Inorg. Chem.* **1991**, 30(20), 3792–3793.
- [229] T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, 49, 6940–6952.
- [230] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, 510(7506), 485–96.
- [231] B. Bantu, G. M. Pawar, K. Wurst, U. Decker, A. M. Schmidt, M. R. Buchmeiser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009(13 SPEC. ISS.), 1970–1976.
- [232] D. A. Atwood, L. Contreras, A. H. Cowley, R. A. Jones, M. A. Mardones, *Organometallics* **1993**, 12(1), 17–18.
- [233] R. Wehmschulte, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1994**, 33(15), 3205–3207.
- [234] P. P. Power, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1990**, 29(5), 449–460.
- [235] M. A. Petrie, S. C. Shoner, H. V. R. Dias, P. P. Power, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1990**, 29(9), 1033–1035.
- [236] M. a. Petrie, M. M. Olmstead, H. Hope, R. a. Bartlett, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115(8), 3221–3226.
- [237] M. Westerhausen, S. Weinrich, H. Piotrowski, *Z. Naturforsch.* **2001**, 56b, 576–580.
- [238] M. Kapitein, Masterarbeit, Marburg, **2012**.
- [239] A. J. Arduengo, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32(11), 913–921.
- [240] P. L. Arnold, S. a. Mungur, A. J. Blake, C. Wilson, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2003**, 42(48), 5981–5984.
- [241] A. M. Magill, K. J. Cavell, B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126(28), 8717–8724.
- [242] D. Nikolova, C. von Hänisch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2005(2), 378–382.

- [243] C. von Hänisch, S. Stahl, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2009**, 635(13-14), 2230–2235.
- [244] M. Matar, S. Schulz, U. Flörke, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2007**, 633, 162–165.
- [245] M. R. Fructos, T. R. Belderrain, P. De Frémont, N. M. Scott, S. P. Nolan, M. M. Díaz-Requejo, P. J. Pérez, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, 44(33), 5284–5288.
- [246] S. Fantasia, J. L. Petersen, H. Jacobsen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2007**, 26(24), 5880–5889.
- [247] R. J. Baker, A. J. Davies, C. Jones, M. Kloth, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 656(1-2), 203–210.
- [248] J. H. Cotgreave, D. Colclough, G. Kociok-Köhn, G. Ruggiero, C. G. Frost, A. S. Weller, *Dalton Trans.* **2004**, (10), 1519–1520.
- [249] O. T. Beachley, D. J. MacRae, A. Y. Kovalevsky, Y. Zhang, X. Li, *Organometallics* **2002**, 21(22), 4632–4640.
- [250] K. A. Aitchison, J. D. D. Backer-Dirks, D. C. Bradley, D. M. Frigo, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, „Private Communication - CCDC 241504“, **2003**.
- [251] O. Beachley, J. P. Kopasz, H. Zhang, W. E. Hunter, J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 325(1-2), 69–81.
- [252] R. L. Wells, R. B. Hallock, A. T. McPhail, C. G. Pitt, J. D. Johansen, *Chem. Mater.* **1991**, 3(3), 381–382.
- [253] J. F. Janik, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120(3), 532–537.
- [254] K. L. Antcliff, R. J. Baker, C. Jones, D. M. Murphy, R. P. Rose, *Inorg. Chem.* **2005**, 44(6), 2098–2105.
- [255] A. Kuczkowski, S. Schulz, M. Nieger, *Appl. Organomet. Chem.* **2004**, 18(5), 244–251.
- [256] R. L. Wells, A. T. McPhail, L. J. Jones, M. F. Self, R. J. Butcher, *Organometallics* **1992**, 11(7), 2694–2697.
- [257] A. R. Cowley, A. J. Downs, S. Marchant, V. A. Macrae, R. A. Taylor, S. Parsons, *Organometallics* **2005**, 24(23), 5702–5709.

- [258] M. Westerhausen, M. Wieneke, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 572(2), 249–257.
- [259] S. Traut, Dissertation, KIT Karlsruhe, **2011**.
- [260] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96(21), 6796–6797.
- [261] T. O. Northcutt, D. D. Wick, A. J. Vetter, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123(30), 7257–7270.
- [262] E. Tran, P. Legzdins, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119(21), 5071–5072.
- [263] D. M. Crumpton-Bregel, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125(31), 9442–9456.
- [264] E. Leiner, M. Scheer, *Organometallics* **2002**, 21(21), 4448–4453.
- [265] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 6. Aufl., Elsevier, Burlington, **2009**.
- [266] Bruker Biospin, *Next Generation NMR Software*, Topspin Version 3.2, Rheinstetten, **2013**.
- [267] MestreLab, *NMR processing, analysis and simulation*, Mestrelab Research S.L., Santiago, **2009**.
- [268] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42(2), 339–341.
- [269] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2007**, 64(1), 112–122.
- [270] H. R. G. Bender, M. Nieger, E. Niecke, *Z. Naturforsch. B* **1993**, 48b, 1742–1752.
- [271] T. Schaub, M. Backes, U. Radius, *Organometallics* **2006**, 25(17), 4196–4206.
- [272] O. V. Starikova, G. V. Dolgushin, L. I. Larina, T. N. Komarova, V. A. Lopyrev, *Arkivoc* **2003**, 13, 119–124.
- [273] S. Zhu, R. Liang, H. Jiang, *Tetrahedron* **2012**, 68(38), 7949–7955.
- [274] W. Jeong, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129(27), 8414–8415.
- [275] J. K. Ruff, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83(3), 535–538.
- [276] N. N. Greenwood, A. Storr, M. G. H. Wallbridge, *Inorg. Chem.* **1963**, 2(5), 1036–1039.







## Danksagung

Mein größter Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Carsten von Hänisch, der mir dieses Thema mit all seinen Vor- und Nachteilen angeboten und mir große Freiheiten bei dessen Bearbeitung eingeräumt hat. Dennoch stand er immer beratend und wegweisend zur Seite und motivierte mich, vor allem in den teilweise langen Durststrecken. Für dein Vertrauen in mich danke ich dir vielmals, Carsten!

Frau Prof. Dr. Stefanie Dehnen möchte ich sehr für die erneute, bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens sowie viele lehrreiche Diskussionen in Vorträgen und Prüfungen danken.

Zudem möchte ich mich bei den Serviceabteilungen des Fachbereichs, im Besonderen bei dem Personal der Kristallstrukturanalyse, bedanken, da vor allem letztere viel Zeit auf schwierige Kristalle meinerseits verwendet haben.

Einen essentiellen Anteil an dem erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit trägt mein Arbeitskreis, dem ich in diesem Sinne zu tiefstem Dank verpflichtet bin. Mit Kirsten, Markus, Otfried, Maximilian, Christian, Benjamin, Dominik, Annikka und Bertram konnte ich stundenlang Gespräche und Diskussionen über chemische oder alle, wirklich alle, anderen fachfremden Dinge führen. Sie haben dafür gesorgt, dass die Uni häufig wie ein zweites Zuhause war und ich zu der Person geworden bin, die ich heute bin. Vor allem sind sie für mich in dieser Zeit von anfänglichen Kollegen zu sehr guten Freunden geworden.

Im Besonderen möchte ich dabei Otfried, Kirsten und Markus hervorheben. Während ersterer jahrelange nicht nur mein Themengebiet, sondern auch die damit verbundenen Hoch- und Tiefphasen mit mir geteilt hat, so haben letztere für eine perfekte Laboratmosphäre gesorgt, die einerseits äußerst produktiv, aber vor allem sehr kommunikativ und amüsant war. Dies ließ mich stets daran denken, dass man trotz seriöser Forschung und fortgeschrittener Jahre innerlich immer ein wenig Kind geblieben ist

Mein Dank gilt auch Günther Thiele, der mir bei vielen Fragen ratsam zur Seite stand, stets eine objektive und wertvolle Meinung zu meiner Forschung hatte und bei der Entstehung und Korrektur dieses Manuskripts geholfen hat.

Zudem danke ich all den Praktikanten und Vertiefern für ihre Arbeit, die mich jedes Mal ein gutes Stück weiter gebracht hat. Vor allem Fabian Müller und Lukas Niemeier haben sich auch außerhalb der Chemie als gute Freunde hervorgetan.

Silke Santner und Nicola Reusch möchte ich für die konstante Freundschaft schon seit dem ersten Semester danken.

Den wohl längsten Atem hat meine Familie, die mich immer bedingungslos unterstützt und motiviert, aber vor allem an mich geglaubt hat, wodurch vieles möglich geworden ist, dass ich selbst nicht für möglich hielt. Dafür danke ich euch von ganzem Herzen!

Besonderer Dank gilt meiner Freundin Larissa Ruth, die mir in schlechten Zeit Kraft gegeben und die schönen Zeiten zusammen mit mir genossen hat. Du warst stets mein Lichtblick, wenn alles andere nicht funktioniert hat. Vielen Dank dafür!